

festen Substanz abgeschieden zu haben, dazu benutzt, um das Gemisch in seine Componenten zu zerlegen. Es gelingt das verhältnissmässig leicht durch Destillation des flüssigen Präparates mit überhitztem Wasserdampf. Wechselt man nämlich zur geeigneten Zeit die Vorlage, so besteht das erste Destillat aus reinem Ortho-nitrotoluol vom Siedepunkt 223°; dann geht mit den Wasserdämpfen ein Gemisch der beiden Dinitrotoluole vom Schmelzpunkt 71.5° und 61.5° über, und in dem Destillationsgefäss bleibt Trinitrotoluol vom Schmelzpunkt 81° zurück, welches übrigens bei gesteigerter Spannung des Wasserdampfes auch noch übergetrieben werden kann. Die Trennung der beiden festen Dinitrotoluole auf dem Wege der Krystallisation ist wohl kaum zu erzielen, sie scheiden sich aus Alkohol beide ziemlich zugleich ab; und der direkte Nachweis des Dinitrotoluols vom Schmelzpunkt 71.5° ist Hr. Becker nur dadurch gelungen, dass er einzelne Krystalle aus dem Krystallgemisch mechanisch aussuchte. Der Nachweis des Dinitrotoluols vom Schmelzpunkt 61.5° ist indirekt durch die Darstellung des 1.2.6-Nitrotoluidins bereits geliefert. — Das Flüssigsein des ganzen Gemisches ist demnach nur durch die Gegenwart des Ortho-mononitro-Toluols bedingt, und dass das Gemisch bei den Analysen auf Dinitrotoluol stimmende Zahlen ergab, erklärt sich dadurch, dass eben neben dem Mono-nitro-Toluol auch noch Trinitrotoluol vorhanden ist. Bei der Amidirung mag wohl aber das aus dem letzteren entstehende Dinitrotoluidin vom Schmelzpunkt 166° deshalb übersehen worden sein, weil dasselbe, wie Hr. Becker beobachtet hat, nach der Amidirung mit Schwefelammon beim Stehen zugleich mit dem Schwefel ausfällt, und Hr. Cunerth<sup>1)</sup>, ehe er die alkoholische Lösung vom Schwefel trennte, 24 Stunden hatte stehen lassen.

Freiburg, Juni 1883.

### 308. Ad. Claus und P. Riemann: Dichlorparakresol und Dichlororthokresol.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Man erhält die beiden Verbindungen aus den entsprechenden Kresolen, wenn man die letzteren in geräumigen, mit grossen Rückflusskühlern versehenen Kolben unter Erhitzen zum lebhaften Sieden mit Chlorgas so behandelt, dass dieses wesentlich mit den Dämpfen in

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 223.

Berührung kommt: Unter beträchtlicher Salzsäureentwicklung färbt sich die Flüssigkeit roth, dann dunkelbraun, fast schwarz und im Kühlrohr setzen sich nach einiger Zeit säulenförmige Krystalle in geringer Menge an: Nach längerer Einwirkung des Chlors wird die Flüssigkeit dickflüssig, und die inneren Wandungen des Reaktionsgefässes beginnen, sich mit schweren, zähflüssigen Tropfen zu beschlagen; dann ist die Reaktion zu unterbrechen, widrigenfalls Verkohlung eintritt! Versucht man das Produkt für sich zu destilliren, so verharzt fast Alles: Bei der Destillation der braunen theerartigen Masse mit Wasserdämpfen aber geht, nachdem zuerst etwa noch unangegriffen gebliebenes Kresol übergetrieben ist, ein zu gelben Krystallen erstarrender Körper über, der durch wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen leicht rein, in Form von schönen, weissen Nadeln erhalten werden kann: Diese Krystalle repräsentiren die zweifachgechlorten, und zwar im Benzolkern gechlorten, Kresole.

Dichlorparakresol, aus reinem Parakresol (Schmp.  $36^{\circ}$  C., Siedep.  $198^{\circ}$  C.) dargestellt, krystallisirt aus Alkohol, Aether und Eisessig, in denen es leicht löslich ist, in grossen, säulenförmigen Nadeln. In Wasser ist es in der Hitze nur wenig, in der Kälte gar nicht löslich; das vorzüglichste Lösungsmittel ist Petroleumäther, aus dem es in 2 verschiedenen Formen mit verschiedenen Schmelzpunkten erhalten werden kann: Aus heisser, concentrirter Lösung scheiden sich nämlich beim Erkalten lange, durchsichtige Nadeln aus, welche bei  $39^{\circ}$  C. (uncorr.) schmelzen, während beim langsamen Eindunsten von verdünnten Lösungen grosse, durchsichtige Prismen erhalten werden, welche den Schmelzpunkt  $42^{\circ}$  C. (uncorr.) zeigen, nach kurzer Zeit aber undurchsichtig werden und zerfallen, und nun den Schmelzpunkt  $39^{\circ}$  C. besitzen. — Die Ausbeute an diesem Dichlorid aus je 100 g reinem Parakresol betrug bei gut geleiteter Operation durchschnittlich 50 g: Die Verbindung besitzt ebenso, wie das Dichlororthokresol, einen äusserst unangenehmen, stark adhären den Geruch. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet für $C_7H_6Cl_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47.45	47.41	47.40	47.20 pCt.
H	3.38	3.47	3.61	3.75 »
Cl	40.11	39.86	—	39.78 »

Die Halogenatome in dieser Verbindung sind nicht, wie man nach der Entstehung durch Chloriren in höherer Temperatur wohl hätte erwarten können, in den Methylrest des Kresols eingeführt, sondern für Wasserstoff an den Benzolkern angelagert, denn sie werden weder beim Behandeln mit alkoholischer Kali- oder Ammoniak-Lösung, noch beim Erhitzen mit Anilin im eingeschmolzenen Rohr auf  $200^{\circ}$  C. zur Umsetzung gebracht.

Von den Verbindungen des Dichlorparakresols namentlich charakteristisch zur Unterscheidung von der analogen Orthoverbindung ist das Ammoniaksalz: Dieses, das übrigens auch aus wässriger Ammoniaklösung dargestellt werden kann, wird besonders schön erhalten, wenn man das Chlorid mit einer absolut alkoholischen Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit im Wasserbad erhitzt: Es scheidet sich dann beim langsamen Erkalten die Verbindung  $C_7H_5Cl_2.ONH_4$  in zolllangen, farblosen Nadeln ab, die bei  $125^{\circ}C.$  schmelzen, und unzersetzt wieder zu Nadeln sublimiren: In Wasser lösen sie sich sehr leicht auf, und aus dieser Lösung fallen verdünnte Säuren sofort in der Kälte das Dichlorkresol vom Schmelzpunkt  $39^{\circ}C.$  aus.

Von Salpetersäure, auch verdünnter, wird das Dichlorparakresol leicht angegriffen, und zwar zu Oxalsäure oxydirt: Erhitzt man beispielsweise aus Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.1, so schmilzt die Verbindung zunächst zu einem schönen, rothen Oel, das aber beim weiteren Kochen nach und nach zu einer gelben Lösung gelöst wird, aus welcher ausser Spuren eines amorphen, gelben Körpers nur Oxalsäure als festes Produkt gewonnen werden kann! Dichlororthokresol verhält sich ebenso.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung erhält man aus dem Dichlorparakresol eine Dichlorparaoxybenzoësäure: welche von der von Lössner<sup>1)</sup> durch direktes Chloriren der Paraoxybenzoësäure dargestellten gleichzusammengesetzten Säure, deren Schmelzpunkt zu  $255-256^{\circ}C.$  angegeben ist, verschieden ist. Die Bildung dieser Dichlorparaoxybenzoësäure erfolgt, soweit unsere unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführten Versuche ergeben haben, nicht glatt, sondern ein grosser Theil des Dichlorkresols fällt dabei immer einer tiefer gehenden Oxydation anheim: In der Lösung des Oxydationsproduktes ist immer direkt nachweisbares Chlor enthalten! Die aus der Eisessiglösung des Oxydationsprocesses in gewöhnlicher Weise isolirte Säure ist in Alkohol und Aether u. s. w. leicht, in kaltem Wasser kaum löslich, und krystallisirt aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln, die bei  $156^{\circ}C.$  (uncorr.) schmelzen, und unter theilweiser Zersetzung (?) in seidenglänzenden Nadeln sublimiren.

Das Natronsalz dieser Dichlorparaoxybenzoësäure ist in Wasser und ebenso in Alkohol leicht löslich: in kleinen, glänzenden Krystallnadelchen erhielten wir es aus der alkoholischen Lösung durch Ueberschichten derselben mit Aether.

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. N. F. 13, 434.

Analysirt ist bis jetzt nur das Silbersalz, welches Hr. Riemann aus dem Natronsalz durch Fällen mit Silbersalpeter dargestellt hat. Die Analyse hat folgende Resultate ergeben:

	Berechnet	Gefunden		
	für Ag . C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I.	II.	
C	26.75	26.49	—	pCt.
H	0.96	1.49	—	»
Ag	34.39	—	33.86	»

In einem vorläufigen Versuch haben wir durch Entchlörung der alkoholischen Lösung der Säure mit Natriumamalgam eine chlorfreie Säure erhalten, welche bei 204—205° C. schmolz. — Hr. Schweitzer ist soeben mit der Darstellung grösserer Mengen dieser Dichloroxybenzoësäure und der eingehenderen Untersuchung derselben beschäftigt.

Das Dichlororthokresol haben wir auf die oben beschriebene Weise aus Orthokresol erhalten als in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther u. s. w. leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln, welche bei 55° C. (uncorr.) schmelzen: Eine allotrope Modification mit anderem Schmelzpunkt scheint von dieser Verbindung nicht zu existiren: In heissem Wasser ist dieselbe etwas löslich, und krystallisirt auch aus dieser Lösung beim Erkalten in büschelförmig gruppirten Nadeln. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
	für C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> O	I.	II.	
C	47.45	47.56	47.71	pCt.
H	3.38	3.74	4.02	»
Cl	40.11	39.89	40.10	»

Wie uns die, mit diesem Dichlorkresol ausgeführten, Oxydationsversuche mittelst Chromsäure gezeigt haben, ist das von uns bis jetzt erhaltene Präparat jedoch nicht ganz rein, sondern durch geringe Mengen von Dichlorparakresol verunreinigt, da wir immer bei der Oxydation mit Chromsäure kleine Mengen der oben beschriebenen Dichlorparaoxybenzoësäure erhalten haben. Da das Dichlororthokresol beim Behandeln mit alkoholischer Ammoniaklösung nicht, wie das Dichlorparakresol, in das Ammoniaksalz übergeführt wird, sondern nach Eindampfen der ammoniakalischen Alkohollösung unverändert wieder auskrystallisirt, so hofften wir, es auf diesem Wege von der Paraverbindung befreien zu können. Allein das gelingt nicht, wenigstens vermochten wir bei unseren Versuchen nicht, auch nur eine Spur des krystallisirten Ammoniaksalzes zu isoliren, und das nach dem Behandeln mit Ammoniak umkrystallisirte Präparat besass immer wieder unverändert den Schmelzpunkt 55° C.

Beim Kochen mit Salpetersäure wird, wie schon erwähnt, auch das Dichlororthokresol leicht vollständig zu Oxalsäure oxydirt: Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung dagegen wird aus demselben gechlortes Toluchinon, merkwürdiger Weise aber nicht das zu erwartende Dichlortoluchinon, sondern Trichlortoluchinon gebildet; die Ausbeute an diesem Oxydationsprodukt ist jedoch auch bei vorsichtiger Leitung des Processes keine der theoretischen Berechnung entsprechende: Vielmehr fällt offenbar immer ein Theil des Dichlorkresols einer weitergehenden Zersetzung anheim, denn in dem Oxydationsprodukt ist immer aus der organischen Verbindung abgeschiedenes Chlor nachzuweisen, und in dieser Thatsache glaube ich auch die Erklärung für die Entstehung eines dreifachgechlorten Produktes suchen zu müssen.

Das Trichlortoluchinon erhält man leicht rein, wenn man nach beendigter Oxydation die Eisessiglösung mit Wasser verdünnt, und die dadurch ausgefällte röthliche, etwas klebrige Masse der Destillation mit Wasserdämpfen unterwirft: Man erhält dabei glänzende, gelbe Blättchen, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die so gereinigten goldgelben Krystallblättchen sind in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer löslich: Sie sublimiren, ohne zu schmelzen: Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $C_7H_3O_2Cl_3$	I.	II.	
C	37.25	37.56	37.23	
H	1.33	1.56	1.59	»
Cl	47.22	48.43	—	»

Durch Einschmelzen mit wässriger schwefliger Säure in Röhren und Erhitzen derselben auf  $100^{\circ}C.$  wurde das Chinon leicht in das Trichlortolhydrochinon übergeführt, und dieses durch Umkrystallisiren aus etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser in weissen, federförmigen Krystallen erhalten, welche bei  $211-212^{\circ}C.$  (uncorr.) schmelzen. Stimmt dieser Schmelzpunkt genau mit der Angabe Borgmann's <sup>1)</sup>, sowie mit der Southworth's <sup>2)</sup> über den Schmelzpunkt des aus dem Kresol durch chlorirende Oxydation mittelst chlorsauren Kalis erhaltenen Trichlortolhydrochinons überein, so differirt er wesentlich mit dem, später von Hayduck <sup>3)</sup> für das von ihm aus Amidotoluolsulfonsäure dargestellte, Präparat gefundenen Schmelzpunkt  $197^{\circ}C.$ , und mit den Angaben der beiden letzteren Chemiker steht die von uns gemachte Beobachtung im Widerspruch,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 252.

<sup>2)</sup> Ebendas. 168, 275.

<sup>3)</sup> Ebendas. 172, 211.

dass wir unser Hydrochinon mit Wasserdämpfen verflüchtigen konnten. Da es nun nur ein, am Benzolkern dreifach gechlortes, Toluchinon geben kann, so haben wir, um diesen Widerspruch zu heben, Orthokresol der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure unterworfen, und sind dabei zu einem bei 211° C. schmelzenden Hydrochinon gekommen, welches in allen Eigenschaften mit unserem aus Dichlorkresol dargestellten Präparat übereinstimmt, und auch mit Wasserdämpfen übergetrieben werden kann.

In Gemeinschaft mit Hrn. Schweitzer bin ich gegenwärtig damit beschäftigt, die Chlorirungsversuche mit reinem Orthokresol zu wiederholen, und dieselben auch auf Metakresol auszudehnen.

Freiburg i. B., Juni 1883.

### 309. Ad. Claus: Zur Geschichte der Cymolsulfonsäuren.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Aus der unter dem gleichen Titel in dem letzten Heft dieser Ber. pag. 1297 veröffentlichten Erklärung des Hrn. Paternó ersehe ich, dass derselbe die Mitbetheiligung an den von Hrn. Spica veröffentlichten Untersuchungen ablehnt: Wer diejenige Mittheilung Spica's — diese Berichte XIV, 655 —, auf welche sich gerade meine von Hrn. Paternó als unrichtig bezeichnete Bemerkung bezog, liest, wird das ebensowenig, wie ich, haben vermuthen können! Denn dort ist sub 3) eine auf diesen Gegenstand bezügliche Arbeit unter den Namen von »Paternó und Spica« aus dem Jahre 1879(!). Gazz. chim. IX, 399 citirt, während Hr. Paternó sich nicht erinnert, sich nach dem Jahre 1874 wieder mit diesem Gegenstand befasst zu haben; und am Schluss seiner Mittheilung spricht Hr. Spica Hrn. Paternó, in dessen Laboratorium seine Untersuchungen begonnen seien, ausdrücklich seinen Dank aus! Diese Angaben Spica's bilden meine »Kenntniss des Sachverhaltes«, welche mich veranlasst hat, den Namen des Hrn. Paternó zugleich mit dem des Hrn. Spica zu nennen, und dieses nicht zu versäumen, war ich um so sorgfältiger bedacht, da ich mich nach meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand einem heftigen Vorwurf des Hrn. Spica ausgesetzt sah, als ich dort Hrn. Paternó nicht citirt hatte! — dass ich übrigens »darin ein Gefallen finden« könnte, »Hrn. Paternó in eine ihm fremde Polemik zu verwickeln«, wird, denke ich, Hr. Paternó selbst wohl nicht ernstlich behaupten wollen.

Freiburg, Juni 1883.