

415. Paul Kluge: Chlor - Paraxylydin, Mono- und Dichlorparaxylyl.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. August.)

Bei der Reduction verschiedener Nitroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst Zinn und Salzsäure werden bekanntlich neben den betreffenden Anilinen Monochlororderivate der letzteren erhalten.¹⁾ Die Constitution der auf diesem eigenthümlichen Wege erhaltenen chlorhaltigen Aniline ist bisher nicht bekannt. Ich habe sie für das aus Nitroparaxylyl als Hauptproduct der Reduction zu gewinnende Chlorparaxylydin zu ermitteln versucht, indem ich in letzterem die Amidogruppe durch Chlor ersetzte und das entstandene Dichlorparaxylyl mit demjenigen verglich, welches beim directen Chloriren des Kohlenwasserstoffs entsteht.

Reines Nitroparaxylyl wurde im Wasserbade mit Zinn und ziemlich concentrirter Salzsäure behandelt. Es entstand fast ausschliesslich das von Jannasch beschriebene, bei 92° schmelzende Chlorparaxylydin. Ich habe bei dieser Verbindung zu erwähnen, dass sie sich, im Widerspruch mit den Erfahrungen von Jannasch, durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig leicht acetyliren liess.

Das Acetchlorparaxylyl, $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^4 \cdot Cl^2 \cdot NH^5 \cdot C_2H_3O$, krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in schönen, farblosen Nadeln, die bei 171° schmelzen.

Das Chlorparaxylydin wurde in die Diazoverbindung übergeführt, und diese mit salzsaurer Kupferchlorürlösung behandelt. Es resultirte ein Dichlorparaxylyl. Damit ist bewiesen, dass das Chloratom des Chlorparaxylydins sich am Benzolring befindet.

Jenes Dichlorparaxylyl, $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^4 \cdot Cl^2 \cdot Cl^5$, krystallisirt aus Alkohol in Blättern oder flachen Nadeln, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether lösen. Es schmilzt bei 71° und siedet bei 221° (Quecksilber ganz im Dampf).

Das Dinitrodichlorparaxylyl, welches durch Behandlung der vorigen Verbindung mit Salpeterschwefelsäure erhalten wird, ist selbst in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln, die bei 225° schmelzen.

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 156, 81. Tawildarow, Zeitschr. f. Chemie 1870, 419. Jannasch, Ann. Chem. Pharm. 176, 55.

Zur Vergleichung wurde aus reinem Paraxylo durch Einleiten von Chlor bei Gegenwart von Jod zunächst das Monochlor- und aus diesem das Dichlorderivat dargestellt. Das rohe, d. h. nur durch fractionirte Destillation gereinigte Monochlorparaxylo siedet bei 184° bis 186°. Es wurde zur völligen Reinigung durch Schütteln mit schwach rauchender Schwefelsäure in Sulfonsäure übergeführt und aus dem Natriumsalz der letzteren durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190° wieder abgespalten.

Die Chlorparaxylo sulfonsäure ist aus verdünnter Schwefelsäure gut krystallisirbar. Ihr Baryumsalz ist ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt in Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

Das Natriumsalz krystallisirt mit ebenfalls 1 Molekül Wasser in ziemlich leicht löslichen Prismen.

Das reine Monochlorparaxylo siedet bei 186° (unter 767 mm Druck).¹⁾ In Kältemischung erstarrt es zu einer bei + 2° schmelzenden Krystallmasse.

Durch weiteres Chloriren dieses Monochlorparaxylo wurde ein einziges Dichlorparaxylo erhalten, und zwar, wie die genaue Vergleichung der Eigenschaften und derjenigen der Dinitroderivate zeigte, dasselbe Dichlorparaxylo, welches auch aus dem Chlorparaxyloidin gewonnen wird.

Die Stellung der Chloratome im Dichlorparaxylo ist freilich nicht bekannt; da aber beim Bromiren des Paraxylo wesentlich das Dibromparaxylo von der Stellung $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{Br} \cdot \overset{5}{Br}$ entsteht, so wird man sich nicht irren in der Annahme, dass dieselbe Constitution auch dem direct erhaltenen Dichlorparaxylo zukomme, und unter dieser Voraussetzung kommt dem Chlorparaxyloidin die Formel $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{Cl} \cdot \overset{5}{NH_2}$ zu.

¹⁾ Dasselbe Thermometer zeigte für Anilin unter gleichen Bedingungen den Siedepunkt 185°.