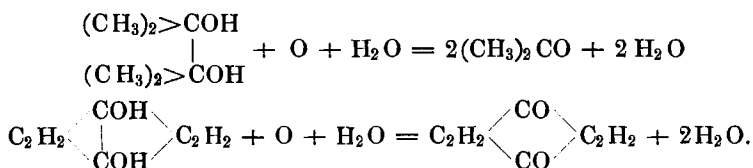


Kohlenstoffatome in der letzteren Verbindung nur direct, in der ersteren aber ausserdem noch vermittelt anderer Kohlenstoffatome verbunden sind:



Ob bei diesen letzten Reactionen eine unmittelbare Oxydation stattfindet, wie ich früher annahm¹⁾, oder der Oxydation Hydratation voranschreitet, so dass aus Pinakon z. B. zuerst ein Molekül Isopropylalkohol und ein Molekül Aceton gebildet wird, bleibt dahingestellt.

Zum Schlusse habe ich noch eine frühere Angabe zu berichtigen. Ich glaubte nämlich, aus dem Pinen bei der Oxydation ein Glycol erhalten zu haben²⁾, wie es sich aber später herausstellte, war dasselbe nicht aus dem Pinen selbst, sondern aus einem demselben beige-mengten Kohlenwasserstoffe entstanden, denn aus reinem von Schimmel & Co. bezogenen Pinen konnte kein Glycol erhalten werden. Statt desselben bilden sich andere neutrale Producte, mit deren Studium, wie überhaupt mit der Oxydation der Terpene vermittelt Kaliumpermanganat ich noch beschäftigt bin.

359. Erwin Koch: Ueber Dibrom- und Dichlorxylol, speciell die durch Schwefelsäure bewirkte Umlagerung der symmetrischen Verbindungen.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Rostock.)

(Eingegangen am 18. Juli.)

In ähnlicher Weise, wie Jacobsen³⁾ eine Umlagerung des *s*-Dibrom-*m*-xylols durch Erhitzen mit Schwefelsäure erzielte, habe ich aus dem *s*-Dibrom-*p*-xylol und *s*-Dibrom-*o*-xylol durch Schwefelsäure isomere Verbindungen erhalten. Aus dem festen *s*-Dibrom-*p*-xylol gewann ich durch kurzes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ca. 215° ein flüssiges Product, das bei 260—265° siedete und wahr-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1239.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1237.

³⁾ Diese Berichte XXI, 2827.

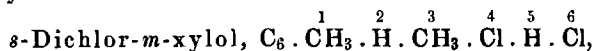
scheinlich als das bereits bekannte *v*-Dibrom-*p*-xylol anzusprechen ist. Das feste *s*-Dibrom-*o*-xylol ergab, auf gleiche Weise behandelt, ebenfalls ein Oel, das, seinem Siedepunkt 275 — 280° nach zu urtheilen, das *v*-Dibrom-*o*-xylol sein könnte.

Da bei diesen Reactionen die Ausbeuten zu gering waren, um einen sicheren Constitutionsnachweis zu gestatten, unternahm ich es, das *s*-Dichlor-*m*-xylol darzustellen und dessen Verhalten zu Schwefelsäure zu studiren.

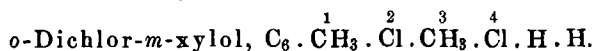
Dichlor-*m*-xylole.

Bei der Einwirkung von Chlor auf kaltes *m*-Xylol, dem etwas Jod zugesetzt ist, erhält man zwei Dichlororderivate, ein festes und ein flüssiges. Die Trennung des festen geschieht leicht durch Erstarrenlassen und Absaugen bei niederer Temperatur. Durch Krystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten. Es schmilzt bei 68.5° und siedet bei 223 — 224°. (Nach Burstert, Dissertation Freiburg, ist der Schmelzpunkt 66°.) Aus dem flüssigen Product wurde mit Schwefelsäurechlorhydrin die Sulfosäure dargestellt und das Dichlorxylol aus dem gereinigten Kaliumsalz abgesprengt. Es siedete bei 221.5° und erstarrte bei — 20°. Beide Producte ergaben bei der Analyse den dem Dichlorxylol entsprechenden Chlorgehalt.

Um die Stellung der Chloratome mit Sicherheit zu ermitteln, wurden beide nach der Fittig'schen Methode mit Methyljodid und Natrium behandelt und lieferte das feste Dichlor-*m*-xylol Durolo (*s*-Tetramethylbenzol), während aus dem flüssigen Prehnitol (*v*-Tetramethylbenzol) erhalten wurde. Demnach ist das bei 68.5° schmelzende Dichlorxylol das



und das erhaltene flüssige Product das

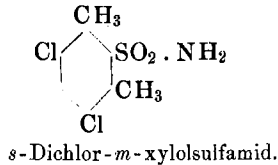
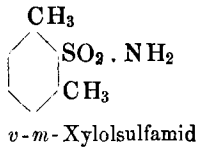


Aus beiden Dichlor-*m*-xylolen wurden durch Schwefelsäurechlorhydrin Sulfosäuren dargestellt.

Die *s*-Dichlor-*m*-xylolsulfosäure liefert ein in Wasser leicht lösliches, in dünnen Blättchen krystallisirendes Natriumsalz und ein ebenfalls leicht lösliches, in weichen Nadeln sich abscheidendes Kaliumsalz. Baryum- und Calciumsalz krystallisiren in glänzenden Blättchen, die sich nur in viel heissem Wasser lösen. Das Amid krystallisirt aus wenig Alkohol in sehr kleinen Blättchen, die oberhalb 250° unter Zersetzung schmelzen.

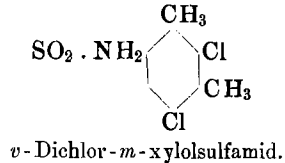
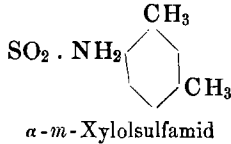
Die Stellung der Sulfogruppe wurde in folgender Weise ermittelt. Das *s*-Dichlor-*m*-xylolsulfosaure Natrium wurde mit Zinkstaub und

Ammoniak behandelt und lieferte das bei 113⁰ schmelzende *v-m*-Xylolsulfamid. Durch Ueberführung desselben in die Sulfamin-*m*-toluylsäure und in die Oxytoluylsäure wurde noch ein weiterer Beweis für die benachbarte Stellung der Sulfogruppe erbracht.



Die *v*-Dichlor-*m*-xylolsulfonsäure bildet ein in Wasser sehr schwer lösliches Kalium- und Natriumsalz, beide krystallisiren aus heissem Wasser in weichen, glänzenden Nadelchen. Baryum- und Calciumsalz sind auch in heissem Wasser sehr schwer löslich und bilden zarte, glänzende Blättchen. Das Amid krystallisirt aus wenig Alkohol in kleinen Blättchen, die erst über 300⁰ uuter Zersetzung schmelzen.

Zur Ermittlung der Stellung der Sulfogruppe wurde das Kaliumsalz wie oben entchlort und schliesslich das *α-m*-Xylolsulfamid vom Schmelzpunkt 137⁰ erhalten.



Umlagerung des *s*-Dichlor-*m*-xylols.

Beim Erhitzen des *s*-Dichlor-*m*-xylols mit concentrirter Schwefelsäure auf ca. 220⁰ tritt zum Theil eine moleculare Umlagerung ein. Es resultirte nach dem Eingiessen in Eiswasser ein Oel, das sich als *v*-Dichlor-*m*-xylol zu erkennen gab. Der Beweis wurde sowohl durch den Siedepunkt 221.5⁰ als auch durch das Verhalten der sulfonsauren Salze erbracht. In geringer Menge waren die Sulfosäuren des benachbarten und des symmetrischen Dichlor-*m*-xylols entstanden. Andere Producte konnten nicht nachgewiesen werden. Das durch Umlagerung entstandene *v*-Dichlor-*m*-xylol betrug etwa 12 pCt. des angewandten *s*-Dichlor-*m*-xylols.

Derivate der Dichlor-*m*-xylole.

Dibrom-*v*-dichlor-*m*-xylol, $\text{C}^1 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Br} \cdot \text{Br}$, erhalten durch Eintragen von Brom in kaltes *v*-Dichlor-*m*-xylol, krystallisirt aus Eisessig in seideglänzenden Nadelchen, die in Alkohol kaum löslich sind und bei 215⁰ schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	21.36	21.32 pCt.
Br	48.00	48.39 »

Dinitro-*v*-dichlor-*m*-xylol entsteht beim Eintragen des *v*-Dichlor-*m*-xylols in warme Salpeterschwefelsäure. Es krystallisirt aus warmem Alkohol in blassgelben, glänzenden Nadelchen. Schmelzpunkt 155°.

	Gefunden	Berechnet
Cl	27.5	26.79 pCt.

Dinitro-*s*-dichlor-*m*-xylol, C. CH₃¹. NO₂². CH₃³. Cl. NO₂⁴. Cl⁵. Cl⁶, ebenfalls durch warme Salpeterschwefelsäure erhalten, krystallisirt aus Eisessig und Alkohol in kurzen, harten Prismen. Schmelzpunkt 215°.

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.47	26.79 pCt.

Ein Trichlor-*m*-xylol konnte weder beim Chloriren des *m*-Xylols noch beim Chloriren der beiden Dichlor-*m*-xylole erhalten werden. (Burstert, Dissertation Freiburg, giebt ein Trichlorxylol, Schmelzpunkt 117°, an.) Es resultirte stets ein Gemenge von *s*-Dichlor-*m*-xylol mit Tetrachlorxylol.

Tetrachlor-*m*-xylol krystallisirt aus Eisessig in biegsamen Nadelchen vom Schmelzpunkt 212° (nach Burstert 210°).

	Gefunden	Berechnet
Cl	57.91	58.19 pCt.

Ein festes Dichlor-*o*-xylol

entsteht beim Chloriren des *o*-Xylols in geringer Menge neben dem flüssigen Dichlor-*o*-xylol¹⁾. Es wird durch Erstarrenlassen und Absaugen des flüssigen Productes in der Kälte getrennt. Es bildet aus Alkohol krystallisirt lange, harte Nadeln vom Schmelzpunkt 73°.

	Gefunden	Berechnet
Cl	40.2	40.57 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1368.