

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{21}N_2AuCl_4$.

Procente: Au 37.03, C 27.06, H 3.94.

Gef. » » 36.73, » 27.05, » 4.09.

Das Pikrat, $C_{12}H_{20}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, schied sich beim Versetzen des Dimethyldipropylpyrazins mit wässriger Pikrinsäurelösung in feinen, gelben Nadeln ab, die aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Das Salz sintert bei $92-93^\circ$ und ist bei 95° völlig geschmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}O_7N_5$.

Procente: N 16.62.

Gef. » » 16.48.

Mit Sublimat bildet das Dimethyldipropylpyrazin kein Doppelsalz.

Nach den beim Amidoäthylmethylketonchlorhydrat angegebenen Vorschriften wurde versucht, aus Amidobutylmethylketonchlorhydrat und Phenylhydrazin ein Osazon darzustellen. Es schied sich dabei eine braune, harzige Masse ab, die jedoch kein zur Charakterisirung geeignetes Product lieferte.

Ein Versuch, das Amidobutylmethylketonchlorhydrat mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung zu condensiren, blieb gleichfalls erfolglos.

420. A. Klages und E. Knoevenagel: Ueber Dihydro-*s*-ChlorxyloL

(Eingegangen am 14. August.)

Wie wir gezeigt haben¹⁾, gelang es uns durch Anlagerung von Brom an das Dihydro-*s*-ChlorxyloL und Abspaltung des additionellen Broms in Gestalt von Bromwasserstoff zum *s*-ChlorxyloL zu gelangen. Da der Weg der Dehydrirung über das Bromadditionsproduct ein ziemlich langwieriger ist, so haben wir versucht die Ueberführung der Dihydroverbindung in *s*-ChlorxyloL durch directe Oxydation zu erreichen.

Wir haben zunächst die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Dihydro-*s*-ChlorxyloL studirt. In der Kälte wirkt mässig verdünnte Salpetersäure kaum oxydirend, es bildet sich unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Salzsäure theils das Dimethyl- Δ_2 -Keto-*E*-hexen, theils wird das Dihydrochlorid unverändert zurückgewonnen. Anders verläuft die Reaction bei Anwendung von 30 pCt. Salpetersäure und Kochen unter Rückfluss. Es erfolgt sehr bald eine stürmische Reaction. Kocht man das Reactions-

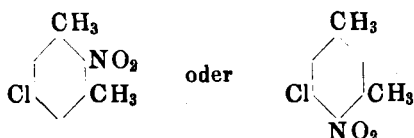
¹⁾ Diese Berichte 27, 3019.

gemisch noch 24 Stunden bis fast alles Oel verschwunden ist, so scheiden sich beim Erkalten der salpetersauren Lösung glänzend weisse Nadeln einer Säure ab. Beim Destilliren mit Wasserdampf geht ein flüchtiges Oel über, und es macht sich zugleich ein starker Geruch nach Chlorpikrin bemerkbar. Das übergegangene Oel erstarrt nach einiger Zeit und liefert auf Thon abgepresst, farblose Krystalle, die chlorhaltig sind und bei 48–49° schmelzen. Sie sind in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Wasserdampf leicht flüchtig und unzersetzt destillirbar. Der Analyse nach liegt ein Nitrochlor-*m*-xylol vor:

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.13.

Gef. „ „ 19.13,

für welches die beiden Formeln



in Betracht kommen. Der mit Wasserdampf behandelten salpetersauren Lösung lassen sich mit Aether zwei Verbindungen entziehen, die durch ihr Verhalten gegen heisses Wasser bezw. gegen kohlen-saures Natron getrennt werden können. Die eine der beiden Verbindungen ist in Kalilauge mit gelber Färbung löslich, dagegen in kohlen-saurem Natron unlöslich und wahrscheinlich ein Polynitro-körper, die andere Verbindung, eine Säure, löst sich leicht in kohlen-saurem Natron auf und wird daraus durch verdünnte Säure in verfilzten Nadeln gefällt. Durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird sie leicht rein erhalten und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 178°. Die Säure erweist sich der Analyse nach als *s*-Chlor-toluylsäure:

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.82.

Gef. „ „ 20.34.

Sie besitzt die Formel: $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ CH_3 und geht bei der Oxy-

dation ihrer schwach alkalischen Lösung mit Permanganat leicht in die

bereits von B. Beyer¹⁾ beschriebene *s*-Chlorisophtalsäure $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ COOH

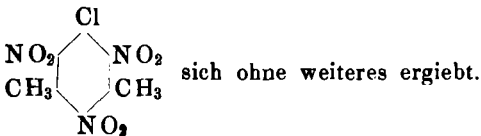
vom Schmelzpunkt 278° über. Gleichzeitig entsteht etwas *s*-Oxyisophtalsäure, welche den Schmelzpunkt der rohen Säure beträchtlich

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 506.

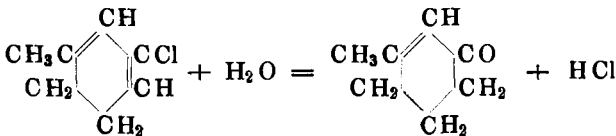
herunterdrückt und durch ihr leicht lösliches Kalksalz entfernt werden kann. Sie ist ebenfalls von Beyer beschrieben worden.

Wie aus Obigem ersichtlich ist der Oxydationsvorgang kein glatter. Schon die Bildung von Chlorpikrin weist auf tiefgehende Zersetzungen hin. Die Ausbeute an reiner *s*-Chlortoluylsäure beträgt aus 5 g Dihydrochlorxylyl kaum 0.2 g. Auch der Chlornitrokörper entsteht nur in geringer und sehr variabler Menge. Es werden also unter den obigen Bedingungen nur wenige Procent des Dihydrochlorxylyls in Derivate der aromatischen Reihe übergeführt.

Etwas glatter verläuft die Oxydation des Dihydro-*s*-chlorxylyls zu aromatischen Verbindungen durch Einwirkung eines Gemenges rauchender Salpetersäure mit Schwefelsäure auf das Dihydrochlorxylyl. Es lassen sich unter Einhaltung bestimmter Bedingungen ungefähr 20 pCt. der angewandten Dihydroverbindung zu einer aromatischen Verbindung oxydiren. Gleichzeitig wirkt die Salpetersäure nitrend und es resultirt ein *s*-Trinitrochlorxylyl, dessen Formel



Wie wir bereits an citirter Stelle gezeigt haben, gehen die von uns erhaltenen Dihydrochlorbenzolderivate durch Einwirkung von nahezu concentrirter Schwefelsäure wieder in die entsprechenden Δ_2 -Keto-*R*-hexene über unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Salzsäure:



Es entstehen also chlorfreie sauerstoffhaltige Verbindungen, die leicht unter Sprengung des Ringes tiefgreifend oxydirt werden.

Um eine derartige Reaction bei der Dehydrirung und Nitrirung zu vermeiden, trägt man zunächst das Dihydrochlorxylyl tropfenweise in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure ein und lässt das Gemisch kurze Zeit in Eis stehen. Die weitere Einwirkung erfolgt bei Zimmer-temperatur unter starker Selbsterwärmung.

Ist diese beendet, so fügt man ein Gemisch gleicher Theile rauchender Salpetersäure und 15 pCt. rauchender Schwefelsäure hinzu und kocht über freier Flamme mit aufsteigendem Glasrohr. Nach ca. $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen scheidet sich der Nitrokörper beim Erkalten in glänzend weissen Blättchen aus. Durch Eingiessen der Säure in Eiswasser erhält man weitere Mengen des Nitrokörpers.

Das *s*-Trinitrochlorxylo

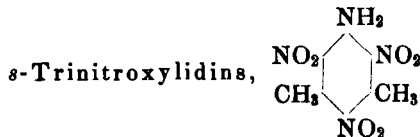
krystallisirt aus Alkohol in glänzenden weissen geruchlosen Nadeln vom Schmelzpunkt 218°. Die Verbindung zeichnet sich durch ihre Schwerlöslichkeit aus.

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.88.
Gef. » » 12.80.

Ihrer Formel nach ist sie, als Chlorid des Trinitro-*s*-xylenols, ein Analoges des Pikrylchlorids. Ihr Schmelzpunkt (218°) ist aber auffallend verschieden von dem des Pikrylchlorids (83°). Wir haben versucht, durch Einwirkung von Kalilauge das Trinitro-*s*-xylenol daraus zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, dass das Trinitrochlorxylo von wässriger Kalilauge nur schwer angegriffen wird, mit alkoholischer Kalilauge oder Alkoholaten dagegen unter Abspaltung von salpetriger Säure unerfreuliche Harze liefert, so dass wir von der weiteren Untersuchung dieser Producte Abstand nahmen.

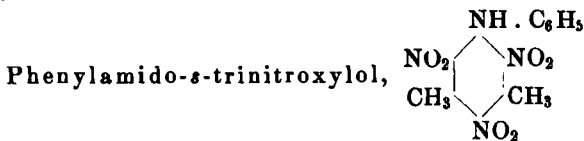
Normal reagirt das Trinitrochlorxylo dagegen mit Ammoniak und Anilin:

Mit alkoholischem Ammoniak bei 130° im Rohre liefert es chlorfreie Nadeln des



vom Schmelzpunkt 206°. Die Verbindung sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbbraunen Nadeln.

Mit Anilin unter Rückfluss oder besser im Rohr bei 150° entsteht das



vom Schmelzpunkt 175°.

Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen glänzenden gelben Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: N 18.06.
Gef. » » 18.21.

Permanganatlösung wirkt schon in der Kälte äusserst leicht oxydirend auf das Dihydro-*o*-chlorxylo ein. Als Reactionsproduct konnte nur in ganz geringer Menge *s*-Chlorxylo nachgewiesen werden, welches durch seine Indifferenz gegen kalte concentrirte

Schwefelsäure und seinen Siedepunkt erkannt wurde. — Weitaus der grösste Theil des Dihydrokörpers wird schon in der Kälte in nicht näher untersuchter Weise völlig gespalten.

In ganz ähnlicher Weise wirkt Bichromat oder Chromsäure in Eisessiglösung ein. Auch hier konnte zwar eine Oxydation des Dihydrokörpers zum *s*-Chlorxylole beobachtet werden, doch blieben die Mengen desselben stets nur verschwindend klein, auch nachdem die Versuchsbedingungen verschiedentlich abgeändert wurden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

421. E. Knoevenagel: Zur Darstellung trockner Diazosalze.

(Eingegangen am 14. August.)

Vor längerer Zeit theilte ich an diesem Orte¹⁾ eine Methode zur Darstellung trockner Diazosalze mit, bei der die Diazotirung aromatischer Amine mit Hülfe von käuflichem Amylnitrit in alkoholischer Lösung vorgenommen wurde. Schon früher dehnte ich das Verfahren gemeinschaftlich mit E. Schade auf die verschiedensten Salze aromatischer Amine aus. Hr. Schade wurde indessen damals verhindert, die Versuche zum gewünschten Abschluss zu bringen. Kurz darauf, als ich eben begonnen hatte, die Arbeit mit einem anderen Herrn fortzusetzen, ereignete sich eine unfreiwillige, äusserst heftige Explosion von etwa 30 g frisch dargestelltem Diazobenzolchlorid, welche glücklicherweise zwar keinen Unfall zur Folge hatte, die mich aber bestimmte, von der Fortsetzung der Versuche gemeinschaftlich mit anderen ganz Abstand zu nehmen²⁾. Da ich selbst in Folge anderer Arbeiten bisher nicht dazu gekommen bin, die Versuche zu vervollständigen, so will ich nicht länger zögern, die damals gewonnenen, zum Theil freilich lückenhaften und noch unsicheren Resultate zu veröffentlichen, um so mehr nicht, als inzwischen von verschiedenen Seiten Anfragen nach der Darstellung einiger früher nicht beschriebener fester Diazosalze an mich ergingen.

Vielleicht ist die Methode auch für die Fragen nach der Stereoisomerie der Diazoverbindungen von Bedeutung, über die neuerdings insbesondere von Bamberger und von Hantzsch Arbeiten in Angriff genommen sind.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2994.

²⁾ Die Warnung, welche E. Bamberger (diese Berichte 28, 538) bezüglich des Arbeitens mit *p*-Nitrodiazobenzolnitrat ausspricht, thut man gut beim Arbeiten mit festen Diazosalzen stets zu beachten. Auch ich habe verschiedentlich Gelegenheit gehabt, die Unberechenbarkeit der Explosivität vieler Diazosalze kennen zu lernen.