

»Ihm aber, dem Leblancsoda-Prozeß, wird es« — um mit einem Worte unseres hochverehrten Herrn Präsidenten zu schließen ¹⁾ — »für alle Zeiten unvergessen bleiben, daß er in der Entwicklungsperiode der chemischen Industrie die hohe Schule aller industriellen chemischen Arbeit gewesen ist.«

429. Emil Diepolder: Über Derivate des 1.2-Dimethylbenzols (I.)

(Eingegangen am 19. Juli 1909.)

5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (Formel III).

Mit Salpetersäure wurde aus 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol (Formel I) von Nölting und Pick ²⁾ das 3.5-Dinitro-4-oxy-1.2-dimethylbenzol erhalten.

Von den Mononitroverbindungen ist noch keine bekannt. Zwecks Gewinnung einer Mononitroverbindung wurde 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol auf verschiedene Arten nitriert. Verfäbrt man wie bei der Darstellung der Mononitrophenole, so erhält man nur Harze. Nitriert man in Eisessiglösung mit etwas weniger als der berechneten Menge konzentrierter Salpetersäure, die mit Eisessig verdünnt ist, so erhält man 5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, dabei verharzt aber über die Hälfte des Materials. Wendet man einen Überschuß an Salpetersäure an, so erhält man neben der Mono- auch die oben erwähnte Dinitroverbindung, wobei die Harzbildung abnimmt. Auch zwei Versuche, die Verbindung in Benzollösung nach G. Schultz ³⁾ zu nitrieren, hatten kein besseres Ergebnis, während beim *p*-Kresol die Ausbeute sehr gut ist. Mit Wasser verdünnte Salpetersäure scheint die Harzbildung zu begünstigen. Bei den meisten mit kleinen Mengen ausgeführten Versuchen wurde mit Leitungswasser gekühlt, stärkere Kühlung verbesserte die Ausbeute nicht.

Von den vielen Nitrierungsversuchen sei ein relativ günstig verlaufener als Beispiel gegeben:

2 g 4-Oxy-1.2-dimethylbenzol wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, dazu wurden auf einmal 3 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.39), die mit 10 ccm Eisessig verdünnt waren, gegeben. Kühlung mit Leitungs-

¹⁾ O. N. Witt, Die Chemische Industrie des Deutschen Reiches am Beginn des XX. Jahrhunderts. Berlin 1902, S. 82.

²⁾ Diese Berichte **21**, 3158 [1888].

³⁾ Chemie des Steinkohlenteers, III. Aufl., Bd. I, S. 302.

wasser. Gleich darauf wurde mit Wasser verdünnt. Das abgeschiedene gelbe Öl erstarrte beim Reiben krystallinisch. Durch Abstumpfen der Säure mit Natronlauge wurde noch eine kleinere Menge erhalten, die mit der Hauptmenge vereinigt wurde. Bei der Aufarbeitung wurden 1.17 g (42.7 % der Theorie) 5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 0.69 g 3.5-Dinitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol und 0.28 g Harz erhalten. Das 3-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol wurde nicht beobachtet.

Beide Nitroverbindungen sind mit Wasserdampf flüchtig, die Mononitroverbindung jedoch viel leichter.

Das 5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol wurde aus der doppelten Menge siedenden Alkohols umkrystallisiert (10 g Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur ca. 0.25 g). Es krystallisiert daraus in dünnen, gelben Rhomben, die anscheinend nicht ganz gerade Auslöschung und starke Doppelbrechung zeigen. Der spitze Winkel mißt 67—68°. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther. Es riecht ähnlich wie *o*-Nitrophenol und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig. Schmp. 87°.

0.1323 g Sbst.: 0.2808 g CO₂, 0.066 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 13.6 ccm N (16°, 720 mm).

C₈H₉O₃N. Ber. C 57.45, H 5.42, N 8.40.

Gef. » 57.88, » 5.58, » 8.42.

Das Kaliumsalz wurde in absolut-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Kali in flimmernden, hellroten Kryställchen (unter dem Mikroskop kleine Prismen, meistens sternförmige Aggregate) erhalten. Beim Erhitzen verpufft das Salz unter Zurücklassung voluminöser Kohle.

0.126 g Sbst.: 0.0528 g K₂SO₄.

C₈H₉O₃NK. Ber. K 19.07. Gef. K 18.81.

Das Natriumsalz, ebenso dargestellt, bildet rote, flache Nadeln.

5-Nitro-4-amido-1.2-dimethyl-benzol (Formel IV).

Erhitzt man das 5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol mit Ammoniak (22 %), wobei sich ein Zusatz von Chlorammonium als vorteilhaft erweist, ca. 20 Stunden auf 140—150°, so wird die Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt. Bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. Ausbeute ca. 42 % der Theorie. Ein großer Teil des 5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzols kann zurückgewonnen werden.

Das 5-Nitro-4-amido-1.2-dimethyl-benzol wurde aus der 10-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. (100 Tle. Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur ca. 2.5 Tle.). Sechsseitige Prismen unter dem Mikroskop, mit einer Auslöschungsschiefe von ca. 20°. Pleochroismus: || der Hauptzone gelb, ⊥ braunrot.

Das 5-Nitro-4-amido-1.2-dimethyl-benzol ist ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin. Schmp. 140°.

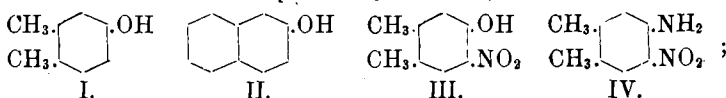
0.1352 g Sbst.: 0.2866 g CO₂, 0.0793 H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 19.05 ccm N (16°, 714 mm).

C₈H₁₀O₂N₂. Ber. C 57.77, H 6.06, N 16.90.

Gef. » 57.81, » 6.56, » 16.90.

Konstitutionsbeweis.

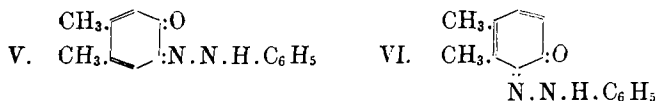
Das 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol (Formel I) hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem β-Naphthol (Formel II):



man konnte daher erwarten, daß eine eintretende Nitrogruppe dieselbe Stellung einnehmen würde, wie im β-Naphthol, bei welchem sie bekanntlich die benachbarte α-Stellung besetzt. Es entsteht jedoch nicht das vizinale, sondern nur das symmetrische 5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (Formel III)¹⁾.

Ersetzt man im 5-Nitro-4-amido-1.2-dimethyl-benzol, mit Hilfe der Diazoreaktion, die Amidogruppe durch Wasserstoff, so entsteht das feste 4-Nitro-1.2-dimethyl-benzol von O. Jacobsen²⁾, das richtig bei 29° schmolz. Daraus wurden noch das 4-Amido-1.2-dimethyl-benzol und aus diesem die Acetylverbindung dargestellt. Letztere beiden Verbindungen schmolzen ca. 2° tiefer als Jacobsen angibt; die geringen Mengen verhinderten eine weitere Reinigung.

Phenylhydrazon des 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinons (Formel V) und 3-Phenylhydrazon des 1.2-Dimethyl-3.4-benzochinons (Formel VI).



Beide Verbindungen entstehen gleichzeitig beim Kuppeln von Phenyl Diazoniumsulfat mit 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzol in verdünnter Natronlauge. Bei einem Versuche wurde die Temperatur auf 0–3° gehalten. Es entstanden ca. 83 % symmetrisches und 17 %

¹⁾ Nach der Theorie von Jul. Obermiller (Journ. f. prakt. Chem. [2] 75, 1 [1907] ist das 5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol als Hauptprodukt zu erwarten.

²⁾ Diese Berichte 17, 160 [1884].

vizinales Chinonphenylhydrazon. (Diese Zahlen sollen nur das Verhältnis angeben, in dem die beiden Isomeren entstanden waren. Die Ausbeute war nicht quantitativ, es bildete sich nebenbei etwas Harz.)

Krystallisiert man das Rohprodukt aus Alkohol um, so scheidet sich das Phenylhydrazon des 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinons zuerst ab und kann leicht rein erhalten werden. Diese Verbindung wurde kürzlich von K. Auwers und v. d. Heyden¹⁾ beschrieben. Sie erhielten glasglänzende, dunkelorange rote Nadeln; diese wurden auch hier gewonnen, meistens bildete diese Verbindung jedoch rote Nadeln mit violetter Oberflächenschimmer.

Den loc. cit. gemachten Angaben erlaube ich mir noch das Nachstehende beizufügen:

100 Tle. gewöhnlicher Alkohol lösen bei Siedetemperatur ca. 4.5 g, bei gewöhnlicher Temperatur ca. 0.2 g. In 500 ccm heißer halbprozentiger Natronlauge lösen sich ca. 0.5 g, die sich beim Erkalten größtenteils in hellroten Nadelchen abscheiden. Der Rest, ca. 0.04 g, wird durch Säuren in voluminösen, gelben Flocken gefällt. Fällt man die heiße Lösung, so erhält man orange gelbe Flocken. Bei der Temperatur des Toluolbades ist dieses Chinonphenylhydrazon schon etwas flüchtig.

0.1828 g Sbst.: 0.5 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.1414 g Sbst.: 0.3879 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — 0.1565 g Sbst.: 18.05 ccm N (21°, 723 mm).

C₁₄H₁₄ON₂. Ber. C 74.27, H 6.23, N 12.41.

Gef. » 74.59, 74.81, » 6.03, 6.34, » 12.53.

Bei der Reduktion (s. unten) gibt es 5-Amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, das auch aus 5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol entsteht. Damit ist die symmetrische Struktur für dieses Chinonphenylhydrazon nachgewiesen.

3-Phenylhydrazon des 1.2-Dimethyl-3.4-benzochinons (Formel VI).

Dieser Stoff findet sich in den Mutterlauge des oben beschriebenen Isomeren. Er krystallisiert daraus zuerst in moosartigen, braunen Nadelchen. Durch Umkrystallisieren aus der 5-fachen Menge Alkohol erhält man schöne, braune Täfelchen oder Prismen, die auffallend hell gefärbt sind. Sehr schöne, größere Krystalle (triklin, Prismen- und Basisflächen vorwiegend) erhält man durch langsames Verdunstenlassen der alkoholischen Lösung im Kölbchen. Diese Krystalle lassen sich dann durch Auslesen leichter von dem Isomeren trennen.

In kalter verdünnter Natronlauge ist das Chinonphenylhydrazon nur spurenweise löslich, in der Hitze ist es etwas löslicher mit röt-

¹⁾ Ann. d. Chem. **365**, 297 [1909].

lich gelber Farbe, beim Erkalten trübt sich die Lösung und scheidet gelbe Kryställchen ab. Leicht löslich in Benzol und Äther, auch in Petroläther ziemlich leicht löslich.

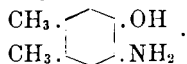
0.125 g Sbst.: 0.3395 g CO₂, 0.0754 g H₂O. — 0.1879 g Sbst.: 22.2 ccm N (22°, 713 mm).

C₁₁H₁₄O₂N₂. Ber. C 74.27, H 6.23, N 12.41.

Gef. » 74.07, » 6.74, » 12.60.

Manchmal, besonders in unreinem Zustand, krystallisiert diese Substanz auch nadelförmig. Die Krystalle zeigen deutlichen Pleochroismus: \parallel der Hauptzone gelb, \perp braun. Das Isomere verhält sich gerade umgekehrt.

5-Amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol,



Reduziert man das 5-Nitro-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol oder das Phenylhydrazon des 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinons mit Wittscher Lösung, Stanniol und Salzsäure, wobei ein Zusatz von Eisessig vorteilhaft ist, so erhält man, wie schon oben erwähnt, das 5-Amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol. Man reinigt es am besten durch Sublimation im Vakuum bei 160° und Krystallisation aus Äther; man erhält es daraus beim Abdestillieren in schimmernden Blättchen.

100 Tle. Äther lösen ca. 1.3 g. In Alkohol ist es am leichtesten löslich, in Benzol ziemlich schwer; es krystallisiert aus heißem Benzol in Nadelbüscheln. In Petroläther ist es sehr schwer löslich. In Wasser ist es sehr wenig löslich. Mit Wasserdampf geht es langsam über.

Beim Sublimieren erhält man schön ausgebildete, farblose Rhomben (wahrscheinlich triklin).

Sieht man im Konoskop auf der großen Fläche den Austritt einer Achse, so mißt der spitze Winkel ca. 74°. Doch wurde auch ein Krystall beobachtet, der den Austritt beider Achsen zeigte; der Winkel maß dann 87°. Optisch positiv.

Das 5-Amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol bräunt sich über 165° und schmilzt bei 173—175°.

Die Substanz wurde im Bajonettrohr mit Bleichromat gemischt verbrannt, im offenen Rohr wurden für den Kohlenstoff stets zu hohe Werte erhalten.

0.1528 g Sbst.: 0.3942 g CO₂, 0.1104 g H₂O. — 0.1549 g Sbst.: 0.3991 g CO₂, 0.1123 g H₂O. — 0.1657 g Sbst.: 16.3 ccm N (22°, 716 mm).

C₈H₁₁O₂N. Ber. C 70.01, H 8.08, N 10.23.

Gef. » 70.36, 70.26, » 8.08, 8.11, » 10.55.

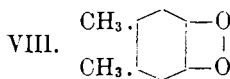
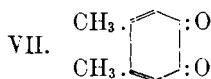
Das salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; es wurde durch Verdunsten seiner wäßrigen Lösung im Vakuumexsiccator in weißen, seidenglänzenden, feinen Nadeln erhalten (analysiert). Stellt man das Salz in ätherischer Lösung mit gasförmiger Salzsäure dar, so erhält man es in weißen, amorphen Flocken. Das Salz schmolz bei 250°, nachdem es sich vorher schwarz gefärbt hatte.

0.2071 g Sbst.: 0.1746 g AgCl.

$C_8H_{12}ONCl$. Ber. Cl 20.42. Gef. Cl 20.85.

Platinchlorid wirkte oxydierend, die Lösung färbte sich blau. Eisenchlorid färbte die Lösung des salzsauren Salzes dunkelgrün und gab einen dunklen Niederschlag.

1.2-Dimethyl-4.5-benzochinon (Formel VII).



Oxydiert man die einprozentige Lösung des 5-Amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzols in verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumbichromatlösung, von der ungefähr das Anderthalbfache der berechneten Menge angewandt wurde, so erhält man das 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinon. Man schüttelt es mit Äther aus; die ätherische Lösung behandelt man mit Tierkohle und trocknet sie mit geglühtem Natriumsulfat. Sie zeigt die eigentümliche dichroitische, gelbgrünliche und rote Farbe, die auch das *o*-Benzochinon von Willstätter ¹⁾ in ätherischer Lösung aufweist. Destilliert man die Lösung langsam ab, so krystallisiert das Chinon in prachtvollen, langen, roten Spießen aus. Dickere Krystalle sind rot, dünne gelbgrün im durchfallenden Licht. Auslöschung gerade.

Das Chinon wurde auch in gelblichen Blättchen erhalten, die sich beim Aufbewahren allmählich rötlich färbten und beim Umkrystallisieren die roten Nadeln gaben. Vermutlich liegt hier die zweite, nicht ganz reine Modifikation (Formel VIII) vor, die R. Willstätter und F. Müller ²⁾ auch vom *o*-Benzochinon erhielten. Diese Modifikation des 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinons bedarf noch näherer Untersuchung.

Im Gegensatz zum *o*-Benzochinon von Willstätter ist das rote 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinon beim Aufbewahren beständig. Es löst sich leicht in Alkohol mit roter Farbe, schwer in Benzol und fast gar nicht in Petroläther. Die Ausbeute betrug ca. 45% der Theorie. Schmp. 102°.

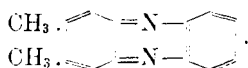
¹⁾ Diese Berichte **37**, 4744 [1904].

²⁾ Diese Berichte **41**, 2590 [1908].

0.1353 g Sbst.: 0.3483 g CO₂, 0.071 g H₂O. — 0.1656 g Sbst.: 0.425 g CO₂, 0.0841 g H₂O.

C₈H₈O₂. Ber. C 70.55, H 5.82.
Gef. » 70.20, 69.99, » 5.87, 5.68.

2.3-Dimethyl-phenazin,



Das Azin wurde aus 1.2-Dimethyl-4.5-benzochinon und *o*-Phenylendiamin unter Kühlung in Eisessiglösung dargestellt ¹⁾. Die Reaktion verläuft nicht glatt, weil das *o*-Phenylendiamin auf das Chinon reduzierend einwirkt. In geringer Menge schieden sich kleine braune Prismen ab, welche wohl eine Doppelverbindung des Dimethylphenazins mit 1.2-Dimethyl-4.5-dioxybenzol waren; sie erweichten bei 130° und schmolzen bei 145°. Das Filtrat davon gab mit Wasser einen braunen Niederschlag. Diese beiden Produkte wurden getrennt im Vakuum subliniert. Das Azin setzte sich in kleinen gelben Nadeln ab; weiter entfernt fand sich eine weiße Substanz in eisblumenähnlichen Krystallen. Davon lieferte besonders die oben erwähnte Krystallisation eine verhältnismäßig große Menge.

In dieser Substanz liegt wohl das 4.5-Dioxy-1.2-dimethylbenzol vor. Es krystallisierte aus Petroläther in weißen Nadelchen, die unscharf bei 79—82° schmolzen. In Wasser ist es leicht löslich; diese Lösung gibt mit Bleiacetat einen weißen amorphen Niederschlag wie Brenzcatechin. Mit Eisenchlorid färbt sich die wäßrige Lösung gelb.

Das sublimierte Azin wurde mit Wasser zur Entfernung des Nebenproduktes gewaschen. Die Ausbeute an subliniertem Azin betrug ca. 37% der Theorie. Zur Reinigung wurde es aus der zwölf-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Kleine, gelbe, derbe Kryställchen (Drusen). In Benzol und Äther ist das Azin nicht sehr leicht löslich, die ätherische Lösung ist nur schwach gefärbt; schwer löslich in Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe, die mit Wasser in gelb übergeht. Schmp. 175°.

0.1456 g Sbst.: 18.7 ccm N (22°, 705 mm).

C₁₄H₁₂N₂. Ber. N 13.48. Gef. N 13.54.

Diese Arbeit wurde auf gütige Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. O. Fischer in Erlangen unternommen und bei Hrn. Prof. Dr. G. Schultz im Chem.-techn. Laboratorium der Kgl. Technischen Hoch-

¹⁾ cf. Hinsberg, diese Berichte 18, 1228 [1885].

schule in München ausgeführt. Den genannten Herren spreche ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus.

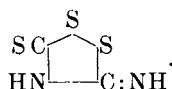
Die Arbeit wird fortgesetzt; sie soll auch auf das 3-Amido-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol und die beiden *p*-substituierten Amidokresole ausgedehnt werden.

München, den 17. Juli 1909.

430. Arthur Rosenheim, Richard Levy und Herbert Grünbaum: Über Persulfocycansäure und Trithioallophan-säure¹⁾.

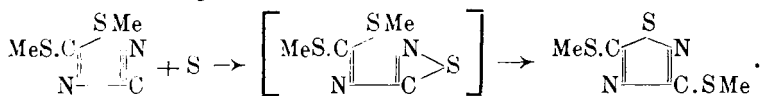
(Eingeg. am 21. Juli 1909; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

A. Hantzsch und M. Wolvekamp²⁾ haben gezeigt, daß die Reaktionen des Xanthanwasserstoffs am besten durch die folgende Konstitutionsformel erklärt werden:



Bei Einwirkung von Alkali werden hieraus unter Abspaltung von Schwefel Cyanamido-dithiocarbonate $\begin{array}{c} \text{MeS} \\ \diagup \\ \text{C:N.C:N} \\ \diagdown \\ \text{MeS} \end{array}$ gebildet, denen frühere Autoren die Bezeichnung Dithiocyanate und eine ringförmige Konstitutionsformel zugeschrieben hatten. Die Synthese der Cyanamidodithiocarbonate durch Einwirkung von Cyanamid auf alkoholisch-alkalische Schwefelkohlenstofflösung stützte diese Strukturformel.

Erhitzt man die aus dem Xanthanwasserstoff durch Alkali gebildeten Cyanamido-dithiocarbonate in der alkalischen Lösung mit dem abgeschiedenen Schwefel längere Zeit zum Sieden, so wird der letztere wieder gelöst, und es bilden sich Persulfocyanate, deren Entstehung Hantzsch und Wolvekamp unter Annahme eines intermediären Zwischenproduktes durch folgende Formeln erklären:



Für die Persulfocycansäure wird damit die zuerst von P. Klason³⁾ aufgestellte Strukturformel angenommen.

¹⁾ Vergl. R. Levy, Inaug.-Dissert. Berlin 1908.

²⁾ Ann. d. Chem. **331**, 265 [1904].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 366.