

Die von dem Silbersalz der Säure gemachte Silberbestimmung gab genau die Zahl für trinitrobenzoesaures Silber.

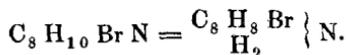
Wir beabsichtigen, die Trinitrobenzoesäure einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

68. B. Genz: Beiträge zur Kenntniss der Xylidinderivate.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLVI, vorgetragen von
Hrn. Krämer)

In einer früheren Sitzung*) der Chemischen Gesellschaft habe ich mir erlaubt, einige Resultate mitzutheilen, die ich in der Xylidinreihe erhalten hatte. Nur vorübergehend habe ich damals die Bildung von Bromxylidin erwähnt, da ich noch mit der Analyse des Körpers und mit dem Studium seiner Eigenschaften beschäftigt war. Einige ausführlicheren Angaben über diese Base lasse ich heute noch die Beschreibung verschiedener anderer Xylidinderivate folgen.

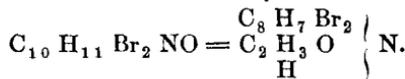
Monobromxylidin.



Ein im Kleinen angestellter Versuch, die Base direct durch Behandlung von Xylidin mit Brom zu gewinnen, gelang nicht. Ich ging daher bei ihrer Darstellung von dem Monobromacetylidid aus, das ich nach dem von Mills für die Erzeugung von Bromanilin eingehaltenem Verfahren mit Natronlauge der Destillation unterwarf. Im Destillat schied sich eine schwere ölige Substanz aus, die allmählig fest wurde. Enthält das Monobromacetylidid eine Beimengung von Bibromacetylidid, dessen Gewinnungsmethode weiter unten angeführt werden wird, so bildet sich gleichzeitig neben dem Monobromxylidin die Bibrombase. Zur Trennung der beiden Körper behandelt man die fest gewordene Substanz mit Salzsäure, dampft zur Trockne, und zieht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Das salzsaure Salz des Monobromxylidins geht in Lösung über und aus dieser kann durch Ammoniak die Base gefällt werden, während die Bibrombase, welche beim Eindampfen ihre Salzsäure verloren hat, in der heissen Flüssigkeit ungelöst zurückbleibt. Das Bromxylidin löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in siedendem Wasser. Alkohol wie Aether lösen es mit Leichtigkeit. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser krystallisirt es in kleinen weissen mikroskopischen Nadeln, die bei 96—97° C. schmelzen. Das salzsaure Salz krystallisirt in schönen weissen Nadeln. Durch Platinchlorid entsteht in der Lösung des salzsauren Salzes sofort ein hellgelber krystallinischer Niederschlag des Platindoppelsalzes.

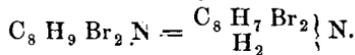
*) Genz, Berichte 1868, 686.

Aceto-Bibromxylylidid.



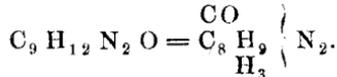
Wird in Wasser suspendirtes Acetoxylidid mit der berechneten Menge Bromwasser geschüttelt, so erhält man einen Niederschlag von Aceto-Bibromxylylidid, welcher in Wasser unlöslich, aus Alkohol durch Umkrystallisiren in weissen glänzenden Krystallen gewonnen wird.

Bibromxylylin.



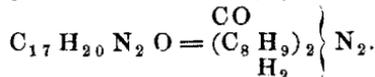
Aceto-Bibromxylylidid mit Kalilauge der Destillation unterworfen, liefert neben essigsauerm Kalium Bibromxylylin. Zur Trennung von Monobromxylylin benutzt man das Verhalten dieser beiden Körper gegen Salzsäure, wie es oben bei der Beschreibung der Reinigung des Monobromxylylids angegeben ist. Die Bibrombase wird selbst von siedendem Wasser sehr wenig gelöst, aus Alkohol krystallisirt sie in glatten Nadeln. Das salzsaure Salz verliert beim Kochen mit Wasser seine Säure unter Abscheidung der Base.

Xylylcarbamid. (Monoxylylharnstoff.)



Zur Darstellung der dem Monophenylharnstoffe homologen Verbindung wurde eine verdünnte heiss filtrirte Lösung von schwefelsauerm Xylidin mit einer frisch bereiteten Lösung von cyansauerm Kalium versetzt. Sofort trübte sich die Flüssigkeit und während des Erkalteschied sich ein weisslicher Niederschlag aus. Derselbe wurde durch Auswaschen mit lauwarmem Wasser vom schwefelsauren Kalium befreit und aus heissem Alkohol ein- bis zweimal umkrystallisirt. So dargestellt, ist der Monoxylylharnstoff in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwerlöslich. Aus Alkohol krystallisirt er in weissen Nadeln, die bei 186° schmelzen.

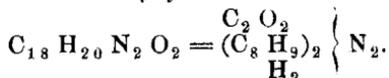
Dixylylcarbamid. (Dixylylharnstoff.)



Ich habe diese Verbindung nach dem Verfahren dargestellt, welches von Hrn. Baeyer für die Gewinnung des Diphenylharnstoffs vorgeschlagen worden ist, nämlich durch Behandlung von normalem Harnstoff mit Xylidin. Erhitzt man auf dem Sandbade in einem Kolben Harnstoff mit dem dreifachen Gewichte trocknen Xylidins, so entsteht unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak eine bräunliche Masse, die bei höherer Temperatur flüssig wird. Zerbricht man die Masse nach dem

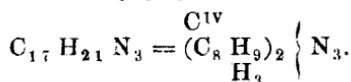
Erkalten, so zeigt sie sich im Innern von deutlichen Nadeln durchsetzt. In kaltem wie in heissem Wasser ist der neugebildete Körper unlöslich, aber auch siedender Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether und Essigsäure vermögen ihn nur schwer zu lösen. Durch Sublimation lässt sich indessen der reine Harnstoff daraus darstellen. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt bildet er schneeweisse, verfilzte Nadeln, die bei 250° noch nicht schmelzen.

Dixylyloxamid.



Wird oxalsaures Xylidin längere Zeit annähernd bis zum Siedepunkt des Xylidins erhitzt, so beobachtet man neben mit Xylidin beladenen Wasserdämpfen Entwicklung von Kohlensäure und zuletzt von Kohlenoxyd. Der krystallinisch erstarrende Rückstand, der, den Er-mittelungen in der Phenylreihe analog neben Dixylyloxamid wahr-scheinlich etwas Formylxylidid enthält, wird mit kaltem Wasser be-handelt, in dem sich eine kleine Menge nicht näher untersuchter Sub-stanz löst. Das nichtgelöste Dixylyloxamid wird durch Umkrystalli-siren aus heissem Benzol gereinigt. Der Körper krystallisirt in seide-glänzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 204° C.

Dixylylguanidin.



In meiner ersten Mittheilung habe ich angeführt, dass, analog dem in der Phenylreihe beobachteten Verhalten, bei Einwirkung von trockenem, gasförmigem Chloreyan auf trocknes Xylidin Dixylylguanidin entsteht. Hr. Prof. Hofmann hat nachgewiesen, dass eine dem Diphenylguanidin isomere Base durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Sulfocarbonylid mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit bei Gegenwart von Bleioxyd sich bildet. In ähnlicher Weise habe ich nun eine alkoholische Lösung von Sulfocarbonylid, alkoholische Ammoniakflüssigkeit und Bleioxyd auf einander wirken lassen. Die Entschwefelung des Sulfocarbonylids beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist beim Erhitzen schnell vollendet. Nach vollständiger Entschwefelung befreit man die Flüssigkeit vom gebildeten Schwefelblei, engt dieselbe ein und gewinnt schliesslich eine harzartige Masse, die in Wasser unlöslich ist. In verdünnter Salzsäure dagegen löst sich dieselbe fast vollständig auf. Aus der salzsauren Lösung fällt auf Zusatz eines Alkalis ein weisser, flockiger Niederschlag, der aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisirt wird. Die so erhaltene Base krystallisirt in weissen Nadeln. Zur Entscheidung der Frage,

ob der Körper, dessen Platinsalz analysirt wurde, identisch oder isomer ist mit dem Dixylylguanidin, das ich früher durch Einwirkung von Chlorcyan auf Xylidin erhalten hatte, habe ich eine vergleichende Untersuchung der nach beiden Methoden dargestellten Basen vorgenommen, ähnlich derjenigen, welche Hr. Prof. Hofmann bei der Beschreibung des α - und β -Diphenylguanidins angeführt hat. Ich muss jedoch zur Zeit diese Frage noch unentschieden lassen. Um zu einer definitiven Ansicht zu gelangen, ist es nöthig grössere Mengen von beiden Körpern zu bereiten.

Zum Schlusse erwähne ich noch, dass ich durch Behandlung von Acetoxylidid mit Salpetersäure Nitroacetoxylidid, das in kleinen gelblichen Nadeln krystallisirt, erhalten habe, Aus demselben habe ich versucht, durch Behandlung mit Kalilauge die Nitrobase darzustellen. Ueber beide Verbindungen hoffe ich der Gesellschaft eine spätere Mittheilung zu machen.

69. F. Rüdorff: Krystalle von Ammoniumbicarbonat aus dem Leuchtgas.

(Vorgetragen vom Verf.)

Auf einer hiesigen Gasanstalt haben sich in einem Reinigungsgefäss auf der Reinigungsmasse (Raseneisenstein mit Sägespänen) Krystalle gebildet von etwa 4 bis 6 Mm. Durchmesser. Dieselben sind sehr glänzende, durchsichtige, kurze rhombische Prismen und bestehen nur aus Ammoniak, Kohlensäure und Wasser, verwittern beim Liegen an trockner Luft und werden trübe und undurchsichtig. Zur quantitativen Analyse wurde eine abgewogene Menge in Normal Schwefelsäure gelöst und die Kohlensäure durch Normalnatronlösung zurücktitirt. In 3 Versuchen erhielt ich 21,35, 21,58 und 21,50 pCt. Ammoniak. Dieser Ammoniakgehalt entspricht der Formel NH_4HCO_3 , welche 21,52 pCt. Ammoniak verlangt.

Die Krystalle stimmen mit den von H. Rose und Deville beschriebenen, auf nassem Wege erhaltenen überein. Nach Schrötter (Ber. d. Wien. Acad., Bd. 44, S. 33) wurden solche Krystalle in Wien in einer Gasleitungsröhre beobachtet, so dass hier der zweite Fall der Bildung dieser Verbindung unter ähnlichen Umständen vorliegt. Die Krystalle dürften wohl geeignet sein, Interesse zu erregen, da es H. Rose und Deville nicht gelungen ist, dieselben auf trockenem Wege herzustellen.