

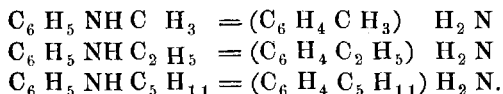
geht, welches vielleicht auch mit der Bildung des Vanillins durch den Lebensprocess der Vanillepflanze in irgend einem Zusammenhang steht.

Wir haben unsere Untersuchung der natürlichen Vanille vorläufig abgeschlossen und theilen die zuletzt erwähnten Beobachtungen nur deshalb mit, weil die sich daraus ergebenden Andeutungen bei späteren, von anderen Gesichtspunkten aus mit der natürlichen Vanille anzustellenden Versuchen vielleicht in irgend einer Weise zu verwerthen sind.

342. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss der Xylidine.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCC.)

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass sich im Methyl-, Aethyl- und Amylanilin durch starkes Erhitzen ihrer Chlor-, Brom- oder Jodhydrate eine Verschiebung des Alkoholradicals aus der Amidgruppe in den Benzolkern bewerkstelligen lässt, so zwar, dass aus den secundären Monaminen primäre von höherem Kohlenstoffgehalt entstehen:



Neuerdings habe ich diese Versuche wieder aufgenommen, einerseits um die noch wenig erforschten höheren Homologen des Anilins einem genaueren Studium zu unterwerfen, andererseits aber, um die zahlreichen Nebenproducte, welche bei so hoher Temperatur entstehen — die Reaction vollzieht sich bei 300 bis 330° — näher kennen zu lernen.

Für die Darstellung der höchsten Homologen des Anilins, der Amine z. B. mit vier- und fünffach methylirter Phenylgruppe, schien es zweckmässig, nicht von dem Anilin selbst auszugehen, sondern vielmehr die in den rohen Anilinölen bereits vorhandenen, mehrfach methylirten Amine, also die verschiedenen Toluidine, namentlich aber Xylidine anzuwenden, insofern in dieselben nur noch eine geringere Anzahl von Methylgruppen einzuführen war.

Ich behalte mir vor, später eingehender über diese Versuche zu berichten, und will heute nur einige Beobachtungen mittheilen, welche bei der Darstellung der Xylidine gemacht wurden. Angesichts der verschiedenen Isomeren, welche die Theorie hier in Aussicht stellt, war es vor Allem wünschenswerth, über eine grössere Quantität Material zu verfügen, und ich ergreife mit Vergnügen die Gelegenheit, Hrn. Weiler meinen verbindlichsten Dank für die liebenswürdige Bereitwilligkeit auszusprechen, mit welcher mir derselbe nicht nur

grössere Mengen hochsiedender Anilinöle, welche sich in der Fabrication angesammelt hatten, zur Verfügung gestellt, sondern auch erlaubt hat, dieselben in seinen Werkstätten in Ehrenfeld selbst zu verarbeiten. Bei diesen Versuchen in grösserem Massstabe habe ich mich der ebenso thatkräftigen wie kenntnissvollen Mitwirkung des Chemikers des Etablissements, Hrn. L. R. Braun, zu erfreuen gehabt, dem ich gleichfalls zu bestem Danke verpflichtet bin.

Da ich mich, in Folge dieser glücklichen Combination, etwas eingehender mit der Untersuchung der hochsiedenden Anilinöle beschäftigen will, so habe ich vor Allem die schon sehr umfassende und etwas zerstreute Literatur des Gegenstandes genauer durchgesehen, und es möge hier zunächst das über Xylidin Vorliegende kurz zusammengefasst werden.

Ein Xylidin ist zuerst von Cahours¹⁾ (1850) aus dem bei 128—130° siedenden Kohlenwasserstoffe des Holzgeistes erhalten worden; später hat Church²⁾ (1855) die Base aus bei 128° siedendem Steinkohlenxylol dargestellt. Von beiden liegen indessen nähere Mittheilungen über den Körper nicht vor. Die erste Angabe über den Siedepunkt des Xylidins rührt von Deumelandt³⁾ (1867) her. Das von ihm untersuchte Xylidin stammte von einer bei 240° siedenden Nitroverbindung, welche aus einem bei 140° siedenden Steinkohlenxylol erhalten worden war. Das so gewonnene Xylidin siedete bei 214—216°. Mit Salzsäure bildete es ein leicht krystallisirbares Salz. Etwas später (1869) haben wir, Hr. Martius und ich⁴⁾, grössere Mengen Xylidin aus dem hochsiedenden Anilinöl dargestellt. Zur Reinigung diente ein ziemlich schwerlösliches, leicht krystallisirbares Nitrat. Aus dem vielfach umkrystallisirten Salze wurde die Base vom Siedepunkte 212° abgeschieden. Von der durch Nitrirung und Amidirung von Aethylbenzol dargestellten Base, von gleicher Zusammensetzung und gleichem Siedepunkt, unterschied sich dieses Xylidin durch seine Fähigkeit, bei der Oxydation in Gegenwart von Anilin einen rothen Farbstoff zu liefern, welche dem aus Aethylbenzol dargestellten Körper völlig abgeht. Von einem aus ähnlicher Quelle wie das unserige erhaltenen Xylidin hat später Genz⁵⁾ die Acetverbindung dargestellt; als Schmelzpunkt des Acetkörpers giebt er 112—113° an. Die Existenz zweier isomerer Xylidine wurde zuerst durch die Untersuchungen von Tawildarow⁶⁾ (1870) angedeutet. Er stellte aus gereinigtem Steinkohlenxylol Nitroxylol (α) und aus diesem Xylidin dar, dessen Vol.-Gew. bei 18.5° zu 0.985, dessen Siedepunkt

1) Cahours, Compt. Rend. XXX, 319.

2) Church, Phil. Mag. [4] IX, 453.

3) Deumelandt, Zeitschr. f. Chem. 1866, 21.

4) Martius und Hofmann, diese Berichte II, 412.

5) Genz, diese Berichte II, 686.

6) Tawildarow, diese Berichte II, 533. Zeitschr. f. Chem. 1870, 418.

bei 216° gefunden wurde. Es bildete eine bei 123° schmelzende Acetylverbindung. Das Xylol wurde alsdann in eine wohlcharakterisirte krystallisirte Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 93°) verwandelt, aus dieser durch Partialreduction das bei 123° schmelzende Nitramin gewonnen und letzteres durch die Diazoverbindung hindurch in ein neues Nitroxylol (β) übergeführt, welches in der Kälte erstarrte, bei +2° schmolz und bei 237° siedete. Von dem aus β -Nitroxylol durch Reduction entstehenden Xylidin (β) wird nur bemerkt, dass es gleichfalls eine bei 123° schmelzende Acetverbindung liefert. Der Siedepunkt des β -Xylidins ist nicht anzugeben, auch fehlen anderweitige, charakteristische Unterscheidungsmerkmale, so dass die Verschiedenheit vorzugsweise aus der verschiedenen Natur der Nitroxylole erschlossen zu sein erscheint, von denen beide Basen abstammten.

Bei einer Darstellung des Xylidins im Grossen, welche wir Hr. Braun und ich, in der Weiler'schen Fabrik ausführten, wurden 42 Kg. eines zwischen 200 und 240° siedenden Rohöls mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von 36° B. (1.3003 Vol.-Gew.) langsam gemischt; die sehr heiss gewordene Flüssigkeit hatte nach dem Erkalten reichliche Mengen eines röthlich gefärbten Salzes ausgeschieden, welches, in Leinwandsäcken gesammelt, in einer Centrifuge ausgeschleudert wurde. Man erhielt auf diese Weise 50 Kg. eines nahezu weissen Salzes. 40 Kg. dieses Salzes wurden in Wasser vertheilt und durch einen Dampfstrom in Lösung gebracht. Die erkaltete Lösung hatte eine zweite Krystallisation abgesetzt, welche nach dem Ausschleudern 25 Kg. wog.

Durch diese Behandlung war eine bemerkenswerthe Scheidung erfolgt. Als man die letzterwähnte Krystallisation mit Natronlauge zersetzte, wurde ein zwischen 202° und 230° destillirendes, basisches Oel erhalten, welches nicht nur mit Salpetersäure, sondern auch mit Salzsäure alsbald Krystalle lieferte; die aus der Mutterlauge der zweiten Krystallisation abgeschiedene Base, zwischen ähnlichen Temperaturgrenzen siedend, gab noch, wie dies nicht anders zu erwarten war, mit Salpetersäure ein krystallinisches Salz; dagegen lieferte sie mit Salzsäure keine sofort krystallisirende Verbindung. In der aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation abgeschiedenen Base brachte weder Salpetersäure noch Salzsäure eine krystallinische Ausscheidung hervor.

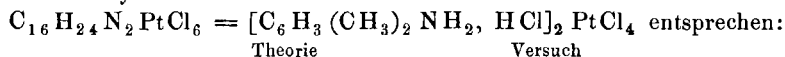
Man war auf diese Weise zu zwei wesentlich von einander verschiedenen Xylidinen gelangt, von denen das eine — ich will es für den Augenblick α -Xylidin nennen — sowohl ein schwerlösliches Nitrat wie auch Chlorhydrat liefert, während das zweite — es möge vorläufig β -Xylidin heissen — ein schwerlösliches salpetersaures, aber ein leicht lösliches salzsaures Salz bildet.

Ich habe zunächst nur das erstere genauer untersucht.

α -Xylidin.

Das Salz, welches oben als „zweite Krystallisation“ bezeichnet wurde, hatte bei der Behandlung mit Alkali ein Oel geliefert, welches wie bereits bemerkt, zwischen 202 und 230° destillirte, also weit entfernt war, ein einfaches Product zu sein. Die grössere Menge des Oels siedete zwischen 208 und 216°, und es war somit nicht zu bezweifeln, dass es reich an Xylidin war, allein wie oft man fractionirte, es gelang nicht einen constanten Siedepunkt zu erhalten. Da der Versuch gezeigt hatte, dass sich das Oel leicht acetyliren liess, so suchte man auf diesem Wege eine reine Verbindung zu erreichen, was auch ohne Schwierigkeit gelang. Nach 3—4stündigem Kochen mit Eisessig verwandeln sich die Basen in ein Gemenge von Acetverbindungen, welches beim Erkalten zu einer schönen Krystallmasse erstarrt. Mit jeder Umkrystallisation dieses Gemenges aus siedendem Wasser steigt der Schmelzpunkt der beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle, bis er endlich bei 127—128° constant wird.

Das so erhaltene reine Acetylxylidid stellt schöne weisse, abgeplattete, mehrere Centimeter lange Nadeln dar, welche in heissem Wasser ziemlich leicht, viel weniger löslich in kaltem sind. In Alkohol lösen sie sich leicht. Wird das Xylidid einige Stunden lang mit concentrirter Salzsäure gekocht, so hat es sich unter Rückbildung von Essigsäure in salzsaures Xylidin verwandelt. Man erkennt den Uebergang alsbald daran, dass die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse sich in Wasser auch schon in der Kälte löst. Die aus dem Salze ausgeschiedene Base ist ein farbloses, aber schnell dunkelndes Oel, welches bei 212° (uncorr.) absolut constant siedet; (das Thermometer zeigte im Anilindampfe 185°, im Naphtalindampfe 218°.) Das Vol.-Gew. dieser Base ist 0.9184 bei 25°. Dass man es in der That mit Xylidin zu thun hatte, ergab sich aus der Analyse des in schönen Nadeln krystallisirenden Platinsalzes. Der Formel



	Theorie	I.	II.
Platin	30.16	30.02	30.11.

Ein Xylidin von genau denselben Eigenschaften wie das aus den hochsiedenden Anilinen dargestellte ist das durch Methylierung des Paratoluidins bei hoher Temperatur gewonnene. Die durch Erhitzen von salzsaurem Paratoluidin mit Methylalkohol auf 300° gebildete Base,

	Theorie	Versuch
Platin	30.16	30.02,

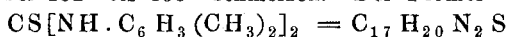
liefert mit Eisessig dasselbe bei 127—128° schmelzende Acetylderivat.

Ich halte es für wahrscheinlich, dass das Xylidin, welches wir Hr. Martius und ich vor mehreren Jahren in Händen hatten, obwohl

es denselben Siedepunkt (212^o) zeigte, dennoch wohl nur ein Gemenge von α - und β -Xylidin gewesen sein mag. Ich besass leider keine Probe mehr davon, um die Acetverbindung darzustellen. Die Angaben Deumelandt's und Tawildarow's über die Eigenschaften des Xylidins stimmen mit meinen Beobachtungen nicht vollkommen überein, obwohl sie denselben nahe kommen, so dass ich es für den Augenblick unentschieden lasse, ob diese Chemiker mit demselben oder einem anderen Xylidin gearbeitet haben.

Da mir durch die mit Hrn. Braun im Grossen ausgeführten Versuche eine erhebliche Menge von reinem α -Xylidin zur Verfügung stand, so sind einige Derivate dieses Körpers dargestellt worden.

Dixylylsulfoharnstoff wird durch Digestion von Xylidin mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt, erhalten. Der Körper ist in Wasser vollkommen unlöslich, auch in Alkohol, selbst in der Siedhitze löst er sich nur spärlich. Beim Erkalten setzen sich blendend weisse, harte Krystalle ab, welche bei 152^o bis 153^o schmelzen. Der Formel



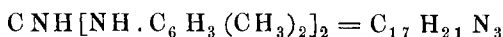
entsprechen

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	71.83	72.40
Wasserstoff	7.04	7.29

Xylylsenföl. Der Xylyl-Sulfoharnstoff geht bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure, gerade so, wie ich dies früher bei dem Diphenylsulfoharnstoff gezeigt habe, in das entsprechende Senföl über. Durch Salzsäure wird der Sulfoharnstoff nicht verändert. Das aromatisch nicht unangenehm riechende Senföl des α -Xylidins ist bei gewöhnlicher Temperatur ein starrer Körper, der aber schon bei sehr niedriger Temperatur schmilzt. Ich habe bisher keine hinreichende Menge dargestellt, um den Schmelz- und Siedepunkt mit Zuverlässigkeit bestimmen zu können. Doch will ich hier bemerken, dass ich ein Senföl schon früher aus dem von Hrn. Martius und mir dargestellten Xylidin gewonnen hatte. Das Präparat war in meinen Noten als eine Flüssigkeit verzeichnet; als es aber bei dieser Gelegenheit mit dem aus reinem α -Xylidin dargestellten Senföl verglichen wurde, zeigte es sich, dass das Öl schöne äusserst leicht schmelzbare Krystalle abgesetzt hatte, ein hinreichender Beweis, dass man damals mit einer Mischung von Xylidinen gearbeitet hatte.

Dixylylguanidin. Die Entschwefelung des Sulfoharnstoffs mit Bleioxyd in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak erfolgt mit grosser Leichtigkeit. Verdampft man die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockene und krystallisirt alsdann mehrfach aus heissem Alkohol um, so erhält man feine, weisse, in Wasser vollkommen unlösliche Nadeln, welche bei 156 -- 158^o, aber wie es scheint nicht

ohne Zersetzung schmelzen. In Säuren löst sich das Xylylguanidin auf; es bildet aber keine besonders gut krystallisirten Salze. Die Formel



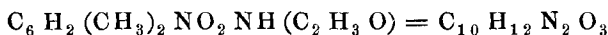
wurde durch die Analyse bestätigt.

	Theorie		Versuch
C ₁₇	204	76.40	76.22
H ₂₀	21	7.87	8.37
N ₃	42	15.73	—
	267	100.00	

Auch in Gegenwart des Xylidins wird die alkoholische Lösung des Sulfoharnstoffs durch Bleioxyd entschwefelt. Das so gebildete Trixylylguanidin hab ich noch nicht näher untersucht.

Nitracetylylidid. Die mehrfach erwähnte Acetverbindung wird in kleinen Portionen in eine abgekühlte Mischung von 5 Th. rauchender und 1 Th. gewöhnlicher Salpetersäure eingetragen. Die auf Zusatz von wenig Wasser aus der Lösung gefällte krystallinische Masse liefert, aus siedendem Wasser krystallisirt, gelbliche Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 172—173⁰ zeigen. Auch aus Alkohol, in dem sie leichter löslich sind, lassen sie sich umkrystallisiren.

Die Formel



wurde durch die Analyse festgestellt:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	57.69	57.75
Wasserstoff	5.77	5.83

Eine Bildung Isomerer bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Acetylylidid wurde nicht wahrgenommen.

Nitroxylidin (Nitramidoxylo) entsteht aus der vorigen Verbindung, wenn dieselbe mit concentrirter Salzsäure gekocht wird, bis die Lösung eine tiefrothe Farbe angenommen hat. Setzt man alsdann Wasser zu, so scheidet sich eine krystallinische Masse aus, welche beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder aus Alkohol in schöne, orangerothe Nadeln von dem Schmelzpunkte 69⁰ übergeht. Schwerlöslich in kaltem Wasser, viel leichter in kaltem Alkohol; Wärme erhöht die Löslichkeit in beiden. Das Nitroxylidin ist der Salzbildung noch fähig, die Salze werden aber schon durch viel Wasser zersetzt. Von siedender Natronlauge wird die Base nur äusserst langsam angegriffen. Die Formel ist



	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	57.83	57.74
Wasserstoff	6.02	6.09

Das aus dem Xylidin dargestellte Nitroxylidin ist verschieden von zwei isomeren Nitroxylidinen, welche beide durch partielle Amidirung von Dinitroxylolen erhalten wurden, das eine bei 123° schmelzende einerseits von Luhmann¹⁾, andererseits von Fittig, Ahrens und Mattheides²⁾ aus einem bei 93° schmelzenden dinitrirten Steinkohlenxylole, das andere bei 96° schmelzende, von den drei letztgenannten Forschern aus einem bei 123.5° schmelzenden Dinitroderivat des synthetisch erhaltenen Dimethylbenzols dargestellt.

Xylendiamin (Diamidoxylole). Vermischt man Nitroxylidin mit einem Ueberschusse metallischen Zinns und übergiesst die Mischung nach und nach mit Salzsäure, so erfolgt eine stürmische Reaction, die man durch Abkühlen mässigen muss. Sobald die Einwirkung nachgelassen hat, erwärmt man, um den Process zu Ende zu führen. Die von dem unangegriffenen Zinn abgegossene Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade von dem Ueberschusse von Salzsäure befreit und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die entzinnte Lösung wird dann bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und mit Alkali versetzt, wodurch das Diamin in feinen glänzenden Blättchen ausgeschieden wird. Es bleibt eine nicht unerhebliche Menge im Wasser gelöst, so dass es sich empfiehlt, die alkalische Flüssigkeit mit Aether auszuschütteln. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol, in welchen das Diamin leicht löslich ist, kann es vollkommen rein erhalten werden. Es stellt dann glänzende Blättchen oder feine, weisse Nadeln dar, welche bei 74—75° schmelzen. In trockner Luft halten sich diese unverändert; in feuchter bräunen sie sich, aber lange nicht so schnell, wie die entsprechenden Derivate der Phenyl- und Toluylreihe. Das Diamin ist eine schwach alkalisch reagirende Base, welche krystallisirbare Salze bildet. Das salzsaure Salz namentlich ist gut krystallisirt; weniger leicht ist das Platinsalz in guten Krystallen zu erhalten. Die Analysen entsprechen genau der Formel:



	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	70.51	70.98	70.41
H ₁₂	12	8.81	8.82	9.12
N ₂	28	20.60	—	—
	136	100.00		

Das Diamidoxylole wurde zumal in der Hoffnung dargestellt, daraus einen chinonartigen Körper zu gewinnen. Schon vor vielen Jahren habe ich gezeigt, dass Phenylendiamin (die aus Anilin durch Nitrirung und Amidirung dargestellte Modification von dem Schmelzpunkt 140°

1) Luhmann, Ann. Chem. Pharm. CXLIV, 274.

2) Fittig, Ahrens und Mattheides, Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 15.

und dem Siedepunkt 252°) durch Oxydation mit Leichtigkeit in Chinon übergeht¹⁾. Oxydationsmittel wirken auch in der That mit Heftigkeit auf das Xylendiamin ein; es entstehen tief braunroth gefärbte Flüssigkeiten, allein es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ob sich aus denselben ein Chinon isoliren lässt.

Schliesslich soll nicht unerwähnt bleiben, dass ein anderes Diamidoxylol bereits bekannt ist; es wurde von Luhmann²⁾ und später genauer von Fittig, Ahrens und Mattheides³⁾ beschrieben. Man hat es durch vollständige Reduction aus dem bei 93° schmelzenden Dinitroxylol erhalten. Durch seinen Schmelzpunkt (152°) ist es hinlänglich von dem aus dem Xylidin dargestellten Körper unterschieden.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche, die ich weiter fortzusetzen gedenke, hat mich Hr. Joseph Conen mit eben so grossem Eifer als Geschick unterstützt; ich bin demselben für seine werthvolle Hülfe zu bestem Danke verpflichtet.

343 A. W. Hofmann: Oxydation aromatischer Acetamine mittelst Kaliumpermanganat.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCI.)

Im Laufe einer eingehenderen Untersuchung der isomeren Xylidine, deren Erstlingsergebnisse der Gesellschaft gleichzeitig vorliegen, mussten nacheinander die verschiedenen Reactionen studirt werden, mittelst deren sich diese Monamine entweder auf bekannte und, was ihre Stellung im Systeme anlangt, wohl erforschte Körper oder wenigstens auf Substanzen zurückführen liessen, welche man, von solchen bekannten Körpern ausgehend, auf einfachen Wegen erreichen konnte. Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Verhalten der Monamine zu Oxydationsmitteln einer erneuten Prüfung unterworfen.

Lässt man Kaliumpermanganat direct auf Anilin einwirken, so wird bekanntlich der Wasserstoff der Amidgruppe oxydirt und die Fragmente zweier Molecule treten zu Azobenzol zusammen. Aehnliches ist bei dem Toluidin beobachtet worden. Nach einigen vorläufigen Versuchen vollzieht sich auch bei dem Xylidin die Reaction in diesem Sinne. Wie aber, wenn man statt der Amine die acetylrten Derivate derselben zu oxydiren versuchte?

Es ist allbekannt, dass sich diese Verbindungen in erwünschter Weise chloriren, bromiren und nitriren lassen, während die Amine

¹⁾ Hofmann, R. Soc. Proc. XII, 639.

²⁾ Loc. cit. sup.

³⁾ Loc. cit. sup.