

394. W. Schaumann: Ueber das Paraxyloidin.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 22. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon 1874 hat Jannasch die Reduction des Mononitroparaxylois durch Zinn und Salzsäure bewirkt, dabei aber als Hauptprodukt ein festes, chlorhaltiges Xylidin und nur in geringer Menge eine flüssige Base erhalten, die er mit Wahrscheinlichkeit als das reine Xylidin betrachtete.

Für das nähere Studium dieses reinen Paraxyloidins bin ich jetzt ausgegangen von reinem festen Paraxylois (Schmpkt $+15^{\circ}$, Sdpkt. $136-137^{\circ}$), welches nach der von Jacobsen angegebenen Methode aus Theeröl gewonnen war. Ich nitrirte dasselbe in der von Jannasch beschriebenen Weise und reducirte das Mononitroparaxylois (Sdpkt. $234-237^{\circ}$) mittelst Eisenfeile und Essigsäure.

Die Reduction war in wenigen Stunden beendet und konnte dann das essigsaure Salz des Paraxyloidins direct in der Flüssigkeit durch eingeleiteten Wasserdampf zerlegt werden, so dass das gesammte Xylidin neben nur wenig wieder entstandenem essigsauren Salz im Destillat erhalten wurde.

Dies Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und eingedampft, dann die Lösung des krystallisirten schwefelsauren Xylidins mit überschüssigem kohlen-sauren Natrium im Dampfstrom destillirt.

Das Paraxyloidin wurde so erhalten als eine ölige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, zunächst farblos, aber an der Luft sich allmählig gelblich färbend, in heissem Wasser ziemlich reichlich, in kaltem viel weniger löslich. Der Siedepunkt liegt bei $220-221^{\circ}$.

Mit Säuren bildet es wohl krystallisirte Salze, welche, wie ihre Lösungen, eine mehr oder weniger ins Röthliche spielende Färbung zeigen. Die Salze lassen sich übrigens nur aus sauren Lösungen krystallisiren; beim Eindampfen ihrer neutralen Lösungen spalten sie sich.

Schwefelsaures Paraxyloidin, $[C_6H_3(CH_3)_2NH_2]_2SO_4H_2$, krystallisirt in fast farblosen, harten Blättchen, die häufig zu grossen Warzen gruppirt sind und beim Trocknen leicht zu einem feinen, schuppig krystallinischen Pulver zerfallen. In Wasser ist es einigermassen schwer löslich.

Die Analyse ergab 10.083 und 10.242 pCt. Schwefel (statt 9.412 pCt.).

Salzsaures Paraxyloidin, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet grosse, glänzende Blätter von schwach rosenrother Farbe. Es ist in Wasser reichlicher löslich als das Sulfat. Bei 100° giebt es

sein Krystallwasser nicht ab; bei 125—130° tritt Wasser auf und es sublimiren feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, die anscheinend aus dem wasserfreien Salz bestehen.

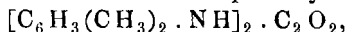
Der Chlorgehalt wurde = 20.218 und 20.185 pCt. gefunden (statt 20.225 pCt.)

Das salpetersaure Paraxylylidin, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_2 \cdot NO_3H$, krystallisirt weitaus am besten. Beim langsamen Erkalten seiner Lösung entstehen sehr grosse Gruppen gerader, flacher Nadeln, die unter einem Winkel von ungefähr 23° federförmig verwachsen sind. Das Salz ist deutlich rosenroth gefärbt und, wie das folgende, in Wasser weniger leicht löslich als das salzsaure.

Das oxalsaure Paraxylylidin, $[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_2]_2 C_2O_4H_2$, bildet derbe, zu Büscheln gruppirte, prismatische Krystalle von schwach rosenrother Farbe.

Die Bestimmung der Oxalsäure ergab 26.931 pCt. statt 27.108 pCt.

Beim Erhitzen des oxalsauren Salzes auf 125—130° wird Wasser abgespalten und es sublimirt das Oxalparaxylylidid,



in äusserst feinen, seidenglänzenden, weissen Nadeln. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in flachen Prismen. Es sublimirt ohne vorhergehende Schmelzung bei 125°.

Acetparaxylylidid, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O$, wurde erhalten durch mehrstündiges Kochen des Paraxylylids mit einem gleichen Volumen Eisessig am aufsteigenden Kühler. Es erstarrte beim Erkalten der Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinischen Masse. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz es ganz constant zwischen 138 und 139°. Die heiss gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Aus verdünnterer Lösung scheidet sich die Verbindung in büschelförmig gruppirten, prismatischen Krystallen ab.

Trägt man dies Acetxylylidid allmählig in eine kalt gehaltene Mischung von 5 Theilen rauchender und 1 Theil gewöhnlicher Salpetersäure ein, so wird auf Zusatz von wenig Wasser das

Nitracetparaxylylidid $C_6H_2 \cdot NO_2(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O$, als krystallinisches, gelbes Pulver ausgeschieden. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet dasselbe eine moosartige Vegetation von schwach gelblicher Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°.