

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

- Kessler, Friedr. Ist das Atomgewicht des Antimons Sb 120 oder 122? Bochum 1879. (Vom Verf.)
- Roscoe, H. E., und C. Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. II. Band. I. Abthlg. Braunschweig 1879. (Vom Verf.)
- Repertorium der technischen Literatur. Jahrg. 1877. Herausg. von Bruno Kerl. Leipzig 1879. (H.)
- Menschutkin, N. Recherches sur l'influence exercée par l'isomérisation des alcools et des acides sur la formation des éthers, composés. 2^{me} mémoire. St. Pétersbourg 1879. (Vom Verf.)
- Graeff, Franz. Beiträge zur Kenntniss der Naphtalinreihe. Inaug. Diss. Freiburg i. B. 1879. (Vom Verf.)
- X. Bericht über die Thätigkeit der Chemischen Gesellschaft zu Würzburg. Würzburg 1879.
- Benjamin, M. On some new forms of apparatus. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
- Mixter, W. G. On Ethylidene Silver Sulphate. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

301. E. Wroblevsky: Ueber die Trennung des Orthoxylols von seinen Isomeren und über ein neues Xylidin.

(Eingegangen am 16. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die Anwesenheit des Orthoxylols im Steinkohlentheeröl wies zuerst Jacobson hin. Er trennte dasselbe von den Isomeren mittelst des Sulfoderivats und wies darauf hin, dass die Menge desselben im Xylol des Steinkohlentheeröls bis zu 15 pCt. steigt.

Während ich mit den Amidoderivaten des Xylols arbeitete, gelang es mir, eine einfachere und schnellere Trennungsmethode des Orthoxylols aufzufinden. Diese Methode besteht in Folgendem. Das aus dem Steinkohlentheeröl durch fractionirte Destillation ausgeschiedene und durch Salpetersäure nach der Methode von Fittig gereinigte Xylol wird nitriert und reducirt. Auf diese Art erhält man ein Gemisch der isomeren Xylidine, der Derivate des Meta- und Orthoxylols. Das Gemisch wurde mit einer äquivalenten Menge Eisessigsäure drei Tage hindurch erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse. Bei der fractionirten Destillation der ganzen Masse bestand der bis zu 310° übergehende Antheil aus Wasser, Essigsäure und unverändertem, essigsauren Xylidin. Ueber 320° ging Acetxylid über. Dieses Produkt entsprach seinen Eigenschaften nach dem von Hofmann und später auch von mir erhaltenen Acetxylid, es schmolz bei 127°. Es entspricht, wie schon früher erläutert, dem Xylidin von

der Structur $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot H \cdot CH_3 \cdot NH_2$, ist also ein Derivat des Metaxylois.

Wird der bis zu 310° übergehende Antheil mit Natronlauge behandelt, so schwimmt noch viel unverändertes Xylidin auf. Dasselbe wird mit Wasserdämpfen abdestillirt und einem nochmaligen Erwärmen mit Eisessigsäure unterworfen. Nach dem Erwärmen erstarrt die Masse nicht mehr. Dieser Antheil wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei das über 320° übergehende Derivat sehr langsam krystallisirte und leicht schmolz. Der bis zu 310° übergegangene Antheil enthielt jedoch noch eine bedeutende Menge von Xylidin, das noch nicht in das Acetderivat übergegangen war. Der über 320° übergegangene Antheil bestand aus einem Gemenge von Acetylidin. Das Xylidin, welches aus dem niedrig siedenden Antheile (bis zu 310°) ausgeschieden war, erwies sich als Derivat des Orthoxylois von der Structur $C_6H_2(CH_3)_2HNH_2$, wie aus dem weiter unten Folgenden ersichtlich.

Das neue Xylidin, $C_6H_2(CH_3)_2HNH_2$, ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt, mit einem schwachen Geruche, der an Anilin erinnert. Es siedet bei 215° , krystallisirt nicht bei einer Abkühlung bis zu -20° und hat das specifische Gewicht 0.9942 bei 20° C. Mit Säuren giebt es ausgezeichnet krystallisirte Salze.

Das salzsaure Salz, $C_6H_2(CH_3)_2HNH_2 \cdot HCl + \frac{1}{2} aq$, erhält man durch Auflösen des Xylidins in Chlorwasserstoffsäure. Dieses Salz löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt in grossen, dichten Tafeln. Es lässt sich wie Salmiak sublimiren und wird aus der wässrigen Lösung durch starke Salzsäure niedergeschlagen.

Das salpetersaure Salz, $C_6H_2(CH_3)_2H(NH_2) \cdot NH_4O_3$, wird durch Auflösen des Xylidins in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt in grossen, rhombischen Tafeln, die leicht rosa gefärbt sind. Die Löslichkeit in Wasser ist gleich 2.70 Th. des Salzes auf 100 Th. Wasser.

Das saure schwefelsaure Salz, $C_6H_2(CH_3)_2HNH_2 \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$, bildet sich durch Auflösen des Xylidins in Schwefelsäure. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich; es krystallisirt in grossen, weissen, glänzenden Tafeln, enthält Krystallwasser, verliert aber beim Trocknen unter dem Exsiccator bei Weitem nicht alles Wasser, sondern nur 2.5 pCt., beim Trocknen bis zu 110° verliert es 6 pCt. und bis zu 135° 10 pCt., wobei es zugleich schmilzt.

Selbst bei directem Erwärmen des Salzes bis 135° war es nicht möglich, alles Wasser zu entfernen und die Menge desselben zu bestimmen, doch ist aus der Bestimmung der Schwefelsäure zu ersehen, dass das Salz dem sauren Salze entspricht und $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallisationswasser enthält.

Das saure oxalsaurer Salz, $C_6 H_2 (CH_3)_2 NH_2 \cdot C_2 H_2 O_4$, wird durch Auflösen des Xylidins in Oxalsäure erhalten.

Weiter wurde das Xylidin durch Einwirkung von Chloracetyl auf die Lösung desselben in Eisessigsäure in das Acetylderivat übergeführt.

Acetylylid, $C_6 H_2 (CH_3)_2 H \cdot NH \cdot C_2 H_3 O$, ist eine krystallinische, in Alkohol und Essigsäure leicht, auch in Wasser nicht schwer lösliche Substanz. Aus einer schwachen Alkohollösung krystallisiert das Acetylylidin in schönen Tafeln mit weissem Glanze. Es schmilzt bei $131-132^\circ$.

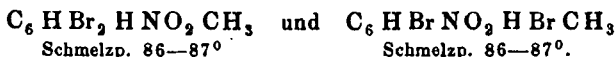
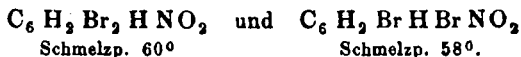
Durch die Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindungen unterscheidet sich dieses Xylidin scharf genug von den übrigen bis jetzt bekannten Xylidinen. Zur Entscheidung der Frage, aus welchem Xylol dieses Xylidin erhalten wird, liess ich salpetrige Säure auf die alkoholische Lösung desselben einwirken, indem ich hoffte, durch die Zersetzung der Diazoamidverbindung den Kohlenwasserstoff zu erhalten und dadurch die Frage zu entscheiden. Bei der Zersetzung bildeten sich jedoch nur Spuren des Kohlenwasserstoffes, die ganze Masse aber bestand aus einem Nitroprodukt, das als Oel erhalten wurde. Dieses Oel wurde mit der Zeit fest, besass einen Geruch nach bitteren Mandeln und schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 56° . Dieses Produkt näher erforschen und dessen Zusammensetzung bestimmen konnte ich nicht, doch entsprach es seinen Eigenschaften nach vollkommen dem Nitroprodukt, das Jacobsen durch directes Nitriren des Orthoxylols erhalten hatte. Obgleich es also mir nicht gelungen ist, die Frage, welchem Xylol das von mir erhaltene Xylidin entspricht, direct zu entscheiden, so muss man dennoch aus der Zusammenstellung aller bekannten Xylidine und aus der Methode der Darstellung dieses Xylidins schliessen, dass es dem Orthoxylol entspricht.

Die Untersuchungen von Jacobsen haben gezeigt, dass das Steinkohlentheeröl alle drei Xylole enthält. Aus denselben können durch directes Nitriren und Reduciren nur je ein Xylidin dargestellt werden, wobei alle der Structur nach zu demselben Typus gehören werden. Dies ist zuerst von mir bewiesen und dann durch zahlreiche Thatsachen bestätigt worden.

Aus dem Paraxylol ist das Xylidin von Schaumann und aus dem Metaxylol von Hofmann und vielen Anderen dargestellt worden.

Das oben beschriebene, mit diesen Xylidinen isomere Xylidin entspricht jedoch dem Orthoxylol. Dafür spricht auch der Umstand, dass die Eigenschaften des neuen Xylidins und seiner Derivate sich denselben Eigenschaften derjenigen Xylidine nähern, die ihrer Structur nach demselben Typus entsprechen, was bekanntlich in allen ähnlichen Fällen stattfindet. So stellte z. B. V. Meyer zwei isomere Dibrom-

nitrobenzole, ihrer Structur nach ein und demselben Typus angehörig, dar; ich erhielt zwei Dibromnitrotoluole, die in ihren Eigenschaften nur geringe Unterschiede zeigten.



| Xylidine | $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HCH}_2\text{NH}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{HNH}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{HNH}_2\text{CH}_3$ |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Siedepunkt | 212° | 215° | 220—221° |
| Schmelzpunkt des Acetylyds . . . | 127° | 131—132° | 138—139° |
| Zusammensetzung d. sauren Salzes | $\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2\text{HCl}$ | $\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ |

302. Arthur Gamgee u. Ernst Blankenhorn: Ueber Protagon.
(Eingegangen am 18. Juni; verlesen in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Im Jahre 1865 veröffentlichte Hr. Oscar Liebreich eine Abhandlung über eine von ihm in der Gehirnsubstanz entdeckte, phosphorhaltige Verbindung, der er den Namen Protagon (*πρωταγος*) gab¹⁾.

Er stellte diesen Körper folgendermaassen dar: Einem Thiere wurde die Carotis geöffnet und das Blut entzogen, dann, um letzteres vollständig zu entfernen, Wasser durch die Blutgefässe des Gehirns geleitet. Das von den Häuten befreite Gehirn wurde in einem Mörser zerrieben, mit Aether und Wasser bei 0° C. geschüttelt, die sich ausscheidende Flüssigkeit abgezogen und das Verfahren des Ausziehens mehrere Male wiederholt. Nachdem die Gehirnsubstanz durch Filtration von Aether und Wasser getrennt worden, wurde dieselbe mit 85 pCt. Alkohol bei 45° C. digerirt und heiss filtrirt. Beim Erkalten auf 0° C. schied sich aus der Lösung ein reichlicher flockiger Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Aether so lange ausgewaschen wurde, bis im Filtrat kein Cholesterin mehr nachweisbar war, worauf der unlösliche Rückstand im Vacuum getrocknet wurde. Zum Umkrystallisiren verwendete Liebreich Weingeist von 45° C., filtrirte und liess möglichst langsam erkalten. Hierbei schied sich das Protagon in mikroskopischen Nadeln ab, die je nach dem Concentrationsgrade der Flüssigkeit geringe Abweichungen in Anordnung und Form zeigen.

¹⁾ Oscar Liebreich: Ueber die chemische Beschaffenheit der Gehirns-substanz. Ann. Chem. Pharm. 134, 29—44.