

## Stickstoffbestimmung.

0,1415 g Substanz geben 18 g Stickstoff.

	Berechnet	Geunden
N	15.30	15.37 pCt.

Ausser diesen Salzen wurde noch das bromwasserstoffsaurer Salz der Base dargestellt. Es bildet farblose, glänzende, an der Luft beständige Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

## Brombestimmung.

0.2225 g Substanz geben 0.1943 g Bromsilber.

Ber. für $C_9H_{15}NHBr$	Geunden
Br 36.75	37.15 pCt.

## 41. Oscar Jacobsen: Ueber das 1, 2, 4 Orthoxylydin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]  
(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren beschrieb Wroblewsky<sup>1)</sup> ein Xylidin, welches er, ohne Beweise für die Constitution desselben beizubringen, für das Orthoxylydin 1, 2, 4 erklärte. Er sah in der Bildung dieses Xylidins aus einem vorher mit verdünnter Salpetersäure gekochten Rohxylyl eine Bestätigung meiner zwei Jahre früher publicirter Mittheilungen über das Vorkommen des Orthoxylyls im Theeröl und drückte dies mit den Worten aus: »Im Allgemeinen stimmen Jacobsen's Beobachtungen vollkommen mit den meinigen überein«.

Das zur Isolirung dieses Xylidins führende Verfahren bezeichnete Wroblewsky als eine »Trennungsmethode des Orthoxylyls«, und zwar als eine »einfachere und schnellere« als die Methode, welche ich für die Gewinnung des Orthoxylyls angegeben hatte<sup>2)</sup>.

Da nach dieser meiner Methode seit Kurzem fabrikmässig Orthoxylyl aus Theeröl dargestellt und in chemisch reinem Zustande in den Handel gebracht wird, war es mir nunmehr leicht möglich, von grösseren Mengen Materials ausgehend, die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob Wroblewsky's angebliches Orthoxylydin 1, 2, 4 überhaupt ein Derivat des Orthoxylyls, oder ob es etwa unreines Paraxylydin gewesen sei, wie ich aus der Art seiner Gewinnung und der Beschreibung seiner Eigenschaften von vornherein vermuthen musste.

1) Ann. Chem. Pharm. 207, 91 und diese Berichte XII, 1226.

2) Diese Berichte X, 1010.

Die in dieser Mittheilung zu gebende Beschreibung des wirklichen Orthoxylidins lässt erkennen, dass Wroblewsky's Substanz überhaupt kein Orthoxylidin gewesen ist, auch nicht einmal Orthoxylidin als wesentlichen Bestandtheil enthalten haben kann.

Das Nitroorthoxylol,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{NO_2}$ , wurde durch allmähliches Eintragen des reinen Orthoxylols in die acht- bis zehnfache Menge kaltgehaltener, rauchender Salpetersäure dargestellt. Aus der ätherischen Lösung des durch Eingiessen in Wasser ausgeschiedenen Produktes wird zunächst durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak eine noch nicht näher untersuchte Substanz entfernt, deren goldgelbes Ammoniaksalz sich hierbei in fester Form abscheidet. Die darauf gewaschene und getrocknete ätherische Lösung liefert nach Beseitigung des Aethers bei der Destillation mit Wasserdampf das Nitroorthoxylol als gelbliches, in Wasser untersinkendes Oel von schwachem, an Nitrobenzol erinnernden Geruch. In der Kälte erstarrt es zu einer Krystallmasse, die sich durch Pressen zwischen Fliesspapier oder porösen Thonplatten und Umkrystallisiren aus wenig Alkohol leicht vollständig reinigen lässt. Das reine Nitroorthoxylol schmilzt bei  $29^{\circ}$ . Es krystallisirt aus Alkohol sehr schön in langen, spröden, glasglänzenden, hellgelben Prismen, ist in eiskaltem Alkohol nur mässig leicht löslich, oberhalb seines Schmelzpunktes aber in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Unter gewöhnlichem Luftdruck siedet es unter geringer Zersetzung bei  $258^{\circ}$ , unter einem Druck von 580 mm ganz unzersetzt bei  $248^{\circ}$  (Quecksilberfaden wie bei allen folgenden Temperaturbestimmungen ganz eintauchend). Das specifische Gewicht ist bei  $30^{\circ} = 1.139$  gegen Wasser bei gleicher Temperatur.

Dieses Nitroorthoxylol 1, 2, 4 ist das einzige, welches beim Nitriren des Orthoxylols durch rauchende Salpetersäure in fassbarer Menge gebildet wird.

Das Orthoxylidin,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{NH_2}$ , habe ich aus dem Nitroorthoxylol sowohl mittelst Essigsäure und Eisen, wie mittelst Salzsäure und Zinn dargestellt. Auch bei dem letzteren Verfahren erhält man direkt reines Xylidin. Die Bildung eines Chlorxylidins, wie ein solches bei der entsprechenden Reduktion des Nitrometaxylols als Nebenprodukt, bei derjenigen des Nitroparaxylols als Hauptprodukt erhalten wird, habe ich hier nicht beobachtet.

Das mit Wasserdampf destillirte Orthoxylidin bildet zunächst ein farbloses und fast geruchloses, in Wasser untersinkendes Oel. Beim Erkalten erstarrt es zu einer Krystallmasse. Es schmilzt bei  $49^{\circ}$  und siedet bei  $226^{\circ}$ . Specifisches Gewicht bei  $17.5^{\circ} = 1.0755$ . Von kaltem Wasser wird es nur wenig, von heissem erheblich reichlicher,

von Alkohol und Aether sehr leicht, von Petroleumäther mässig leicht gelöst. Bei ziemlich schnellem Erstarren oder bei schneller Ausscheidung aus Lösungsmitteln bildet es durchsichtige, glasglänzende, rautenförmige Tafeln, bei langsamem und nur theilweisem Erstarren der noch nicht ganz reinen Verbindung, sowie beim Verdunsten seiner Petroleumätherlösung erhält man es in grossen, derben, wohlausgebildeten Krystallen, die dem monoklinen System angehören. Das ganz reine Orthoxylylidin bleibt auch bei Zutritt von Luft und Licht farblos.

Seine wässrige Lösung wird durch Chlorkalklösung nicht gefärbt. Die Lösungen seiner Salze färben Fichtenholz intensiv gelb.

Das salzsaure Orthoxylylidin,  $C_8H_{11}N \cdot HCl + H_2O$ , krystallisirt namentlich aus salzsäurehaltiger Lösung sehr gut in langen, sehr dünnen Prismen, niemals in Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure und durch letztere aus der wässrigen Lösung fällbar. Das Salz beginnt schon nahe über  $100^\circ$  sich zu verflüchtigen. In höherer Temperatur lässt es sich wie Salmiak sublimiren.

In dem aus neutraler Lösung krystallisirten und völlig lufttrocknen Salz wurden 20.17 und 20.20 pCt. Chlor gefunden. Die Formel mit  $1H_2O$  verlangt 20.22 pCt.

Das Acetylylid,  $C_8H_9 \cdot NH \cdot C_2H_3O$ , wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Orthoxylylidins mit Eisessig oder durch Erwärmen desselben mit Eisessig und Acetylchlorid dargestellt. Es krystallisirt aus weingeisthaltigem, warmen Wasser in langen, dünnen, glasglänzenden Prismen, die bei  $99^\circ$  schmelzen. In Alkohol ist es äusserst leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem in erheblichem Grade löslich.

Um die Constitution des Orthoxylylidins zu bestimmen, habe ich aus diesem durch Behandeln seiner verdünnten, schwefelsauren Lösung mit der berechneten Menge salpetrigsauren Kaliums und Destillation im Dampfstrom das entsprechende Xylenol dargestellt. Dasselbe erstarrte sofort beim Erkalten des Destillats und erwies sich als identisch mit dem 1, 2, 4 Orthoxylenol, welches ich znerst aus der Orthoxylylsulfonsäure gewann<sup>1)</sup>. Es siedete, wie dieses, völlig constant bei  $225^\circ$  und schmolz zunächst bei  $61-62^\circ$ . Ich habe früher den Schmelzpunkt jenes Orthoxylenols bei  $61^\circ$  gefunden. Er liegt in Wirklichkeit um  $1.5^\circ$  höher. Als ich jetzt nämlich das Orthoxylenol aus dem Xylydin und dasjenige, welches aus der Sulfonsäure gewonnen war, wiederholt in gelinder Wärme zwischen Fliesspapier presste und destillirte, erhöhte sich bei beiden der Schmelzpunkt bis auf  $62.5^\circ$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 28.

Ein zweiter Beweis für die in dem beschriebenen Nitroorthoxylole und dem Orthoxylole vorhandene Stellung 1, 2, 4 liegt in der That-  
sache, dass durch Oxydation des ersteren (vergl. die folgende Mit-  
theilung) zwei Nitroorthotoluylsäuren entstehen, von denen bei der  
Ueberführung in Oxytoluylsäuren keine die eisenbläuende Säure  
 $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OH}$  liefert.

#### 42. Oscar Jacobsen: Ueber Nitroorthotoluylsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Oxydation des in der vorigen Mittheilung beschriebenen  
1, 2, 4 Nitroorthoxylole wurden je 25 g des letzteren mit einem Ge-  
misch von 250 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und 500 ccm  
Wasser 48 Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Es  
resultirten zwei Nitroorthotoluylsäuren.

Ihre Trennung wurde durch Krystallisation der Baryumsalze be-  
wirkt, welche sich freilich gleichzeitig, aber in so verschiedenen Formen  
ausscheiden, dass eine mechanische Auslese sehr leicht ausführbar ist.

Von diesen beiden Nitroorthotoluylsäuren schmilzt die eine bei  
179°. Sie ist identisch mit derjenigen der durch Nitriren der Ortho-  
toluylsäure erhaltenen Mononitrosäuren, welche ich als  $\alpha$ -Nitroortho-  
toluylsäure bezeichnet habe.<sup>1)</sup>

Die zweite durch Oxydation des Nitroorthoxylole erhaltenen  
Säuren, — sie mag als  $\gamma$ -Nitroorthotoluylsäure bezeichnet werden, —  
schmilzt bei 152°. Sie ist mit keiner der beiden durch Nitrirung der  
Orthotoluylsäure erzeugten Säuren identisch.

Auch die aus Nitroorthoxylole gewonnenen beiden Säuren habe ich  
jetzt zum Zweck der Constitutionsbestimmung in Amidosäuren und  
diese in die Oxyssäuren übergeführt. Die erhebliche Quantität, in  
welcher diese leicht zugänglichen und leicht zu trennenden Säuren  
dabei zur Anwendung kommen konnten, gestattete eine vollständigere  
Reinigung und eine eingehendere Untersuchung der daraus entstehenden  
Oxyssäuren, als sie mir bei den aus Orthotoluylsäure gewonnenen  
Nitrosäuren möglich war.

Dabei stellte sich heraus, dass ich bei Angabe der Constitution  
der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitroorthotoluylsäure<sup>1)</sup> einen Fehler begangen habe, den  
ich mich freue, schon jetzt berichtigen zu können.

<sup>1)</sup> Vergl. im Uebrigen: diese Berichte XVI, 1958.