

Das theils vom Alkohol gelöste, theils unter der alkoholischen Flüssigkeit als schweres Oel sich ansammelnde flüssige Dibromderivat kann durch wiederholtes Abkühlen und Absaugen von dem beigemengten festen befreit werden.

In einer für die ganz vollständige Reinigung und die Constitutionsbestimmung genügenden Menge habe ich mir bisher diese Verbindung nicht verschaffen können. Sie siedet zwischen 260 und 264°. Ich beeeile mich hinzuzufügen, dass sie in einer Kältemischung fest wird.

Ein Tribromderivat lässt sich durch direktes Bromiren aus dem Paraxylole ebensowenig gewinnen, wie aus dem Orthoxylole. Bei Anwendung der dafür erforderlichen Menge Brom erhält man nur Di- und Tetrabromparaxylole.

Tetrabromparaxylole ist selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Aus heissem Toluole krystallisirt es in langen, feinen Nadeln, die bei 253° schmelzen. Es siedet fast unzersetzt bei ungefähr 355°.

67. A. Thöl: Ueber das symmetrische *m*-Xylidin und das entsprechende Xylenole.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den sechs möglichen Xylenolen sind vier aus den betreffenden Xyloleulfonsäuren dargestellt worden.¹⁾ Unbekannt sind bisher das 1, 2, 3 Orthoxylenole und das 1, 3, 5 Metaxylenole. Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Jacobsen die Darstellung des letzteren Xylenols aus dem betreffenden Xylidin unternommen.

Wroblewsky²⁾ lehrte ein Metaxylydin kennen, welches von dem am längsten bekannten 1, 3, 4 Metaxylydin verschieden ist, und von welchem er die Vermuthung aussprach, dass es die symmetrische Verbindung sei. Wroblewsky hat es unterlassen, zur Begründung dieser Vermuthung darauf hinzuweisen, dass sein Xylidin in seinen Eigenschaften auch mit dem von Schmitz³⁾ aus der *p*-Amidomesitylensäure gewonnenen 1, 2, 3 Metaxylydin nicht übereinstimmt, wonach es ohne Weiteres als das symmetrische anzusprechen wäre. Da in der

¹⁾ Jacobsen, diese Berichte XI, 23.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 91.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, 179.

That die von Schmitz über das 1, 2, 3 Metaxylinidin gemachten Angaben für eine genaue Vergleichung nicht ausreichen, so habe auch ich die Verschiedenheit der Xylidine von Schmitz und von Wroblewsky nicht als ausgemacht angenommen, sondern es für geboten gehalten, die Constitution des vermuthlich symmetrischen Xylidins sicher zu bestimmen, bevor ich es als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des angestellten Xylenols benutzte.

Bei der Darstellung dieses Xylidins ging ich von völlig reinem Metaxylyl aus und folgte ganz der von Wroblewsky angewandten Methode. Das zuerst dargestellte 1, 3, 4 Metaxylinidin wurde acetylirt, das Acetylid nitriert, die Acetylgruppe durch Schwefelsäure abgespalten, die Amidogruppe durch salpetrige Säure und Alkohol entfernt und das so erhaltene zweite Nitrometaxylyl schliesslich in das entsprechende Xylidin übergeführt.

Das erwähnte Acetxylyd $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{NH} \cdot C_2H_5O$ schmolz bei 128° (127° nach Wroblewsky, $127-128^\circ$ nach Hofmann).

Das Acetnitroxylidin $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH} \cdot C_2H_5O$ bildet bei langsamer Ausscheidung aus warmer, alkoholischer Lösung schwach gelbliche Oktaëder mit stark ausgeprägter Combinationsstreifung.

Aus siedendem Wasser krystallisirt es in fast farblosen Nadeln.

Es schmilzt constant bei $172-173^\circ$ (genau so giebt Hofmann¹⁾ an, während Wroblewsky 180° fand).

Das Nitroxylidin $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, krystallisirt aus Alkohol in sehr langen, rothen Nadeln, die constant bei 70° schmelzen (69° Hofmann, 76° Wroblewsky).

Das Nitroxylol $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{NO_2}$, welches aus der vorigen Verbindung durch Behandlung mit salpetriger Säure und Alkohol entsteht, bildet nach der Destillation im Dampfstrom und wiederholter Krystallisation aus Alkohol grosse, flache, fast farblose Nadeln. Schmp. 71° , Siedep. 255° (67° und 255° Wroblewsky).

Um die Constitution der hier beschriebenen Verbindungen zu bestimmen, oxydirte ich dieses Nitroxylol zu einer Nitrometatolylsäure. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wurde die Oxydation nur sehr langsam und unvollständig erreicht. Durch Chromsäure wurde sie schneller bewirkt, aber grösstentheils zu weit geführt. Am zweckmässigsten erwies sich das Behandeln des in Eisessig gelösten Nitroxylols mit Kaliumpermanganat in Wasserbadhitze.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1297.

Die Nitrometatoluylsäure $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2}H \cdot \overset{5}{NO_2}$, welche durch diese Oxydationsmittel erhalten worden war, wurde durch Destillation im Dampfströme, Ueberführung in das Barymsalz und wiederholte Krystallisation gereinigt. Sie ist sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in kleinen, warzenförmigen Gruppen ab. Aus heissem Wasser, worin sie ziemlich reichlich löslich ist, krystallisirt die Säure in farblosen Nadeln, die zu einer seideglänzenden Masse zusammen-trocknen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 167° .

Ihr Baryumsalz ($4H_2O$) krystallisirt aus heissem Wasser in warzenförmigen Gruppen mikroskopischer Nadeln. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es etwa 325 Theile Wasser zur Lösung.

Von den vier möglichen Nitrometatoluylsäuren sind bisher schon drei dargestellt worden, nämlich: $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2}H \cdot \overset{5}{NO_2}$ (Schmelzpunkt 219°)¹⁾, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2}H \cdot \overset{4}{NO_2}$ (Schmelzpunkt 182°)²⁾ und $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2}H \cdot \overset{6}{NO_2}$ (Schmelzpunkt 211°).³⁾

Schon daraus, dass meine Nitrometatoluylsäure mit keiner dieser drei Säuren übereinstimmte, konnte geschlossen werden, dass sie die vierte symmetrische Säure sein müsse. Um dies ausser Zweifel zu stellen, führte ich sie durch Amidiren, Azotiren und Kochen mit Wasser in die entsprechende Oxytoluylsäure über. Die erhaltene Oxytoluylsäure gab mit Eisenchlorid keine Blaufärbung, sondern einen rothbraunen Niederschlag, der sich in sehr überschüssigem Eisensalz mit dunkelbrauner Farbe löste. Sie war selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Den Schmelzpunkt der einmal umkrystallisirten Säure fand ich bei $202-203^{\circ}$. Wenn auch die zu geringe Menge der Säure mir keine ganz vollständige Reinigung gestattete, so bleibt doch nicht der geringste Zweifel, dass diese Oxytoluylsäure mit der von Jacobsen⁴⁾ dargestellten symmetrischen Säure identisch ist, die in ganz reinem Zustande bei 208° schmilzt. Die von Jacobsen beschriebenen beiden Nitrometatoluylsäuren liefern eisenbläuende Oxytoluylsäuren. Von der Kreuzler'schen Nitrometatoluylsäure ist die meinige schon durch ihren viel niedrigeren Schmelzpunkt hinreichend unterschieden, auch würde jene eine schon bei 173° schmelzende Oxytoluylsäure geben.

Das Nitrometaxylo!, dessen symmetrische Constitution hiermit erwiesen war, wurde durch Eisen und Essigsäure reducirt.

1) Jacobsen, diese Berichte XIV, 2353.

2) Ebendas.

3) Kreuzler, Zeitschr. f. Chem. 1866, 370. Vergl. Jacobsen a. a. O.

4) Diese Berichte XIV, 2357.

Das symmetrische *m*-Xylidin $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{NH_2}$ erhielt ich als ein farbloses, bei Zutritt von Luft und Licht sich bräunendes Oel, welches bei 15° nicht fest wurde und ganz constant bei 222° siedete. (Quecksilber ganz im Dampf. Wroblewsky fand $220-221^\circ$.) Das salzsaure, das salpetersaure und das schwefelsaure Salz stimmten durchaus mit den von Wroblewsky beschriebenen Salzen überein.

Das Acetylylid $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{NH} \cdot C_2H_3O$ krystallisirt aus Alkohol oder Aether in grossen, farblosen Blättern, aus heissem Wasser mehr nadelförmig. Sein Schmelzpunkt blieb beim Umkrystallisiren aus den verschiedenen Lösungsmitteln völlig constant bei 138° . (Wroblewsky giebt 144.5 an.)

Symmetrisches *m*-Xylenol $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{OH}$. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nadeln, schmilzt bei 64° und siedet bei 219.5° . Mit Eisenchlorid giebt es weder in wässriger, noch in alkoholischer Lösung eine auffallende Färbung.

Die Natriumverbindung $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{ONa}$ ist in kalter Natronlauge sehr schwer löslich. Aus heisser krystallisirt sie in grossen glänzenden Blättern.

Das Tribromxylenol krystallisirt aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln, die bei 162.5° schmelzen.

68. Ad. Claus und Th. Muchall: Zur Kenntniss der Chinolincarbonensäure (Cinchoninsäure).

(Eingegangen am 11. Febr.: mitgetheilt in der Sitzung von Herrn Ad. Claus.)

Bei der Oxydation von mehreren Kilo Cinchonin zu Chinolincarbonensäure haben wir gefunden, dass die Oxydation mittelst Salpetersäure, specifisches Gewicht 1.3 der mittelst Chromsäure vorzuziehen ist. Letztere Methode erfordert bei Anwendung grösserer Mengen einen umständlichen Arbeits- und Zeitaufwand, und die Ausbeute an reiner Chinolincarbonensäure ist nicht viel besser, als bei der unstreitig bequemerer Anwendung von Salpetersäure. Bei der Einwirkung einer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3 entsteht aus dem Cinchonin nach längerem Kochen vorwiegend Chinolincarbonensäure neben etwas Nitrodioxychinolin¹⁾ während mit rauchender Salpetersäure, specifisches

¹⁾ Chinolsäure von Weidel. Ann. Chem. Pharm. 173, 92.