

erscheint es uns sehr wohl möglich, dass durch eine Verwechslung oder ein Missverständniss Pisani und durch diesen wir in den Besitz von Proben jener selenreichsten Grube von Cacheuta gekommen sind, deren Erliegen G. vom Rath als einen vielleicht für alle Zukunft unersetzbaren wissenschaftlichen Verlust beklagt ¹⁾.

506. A. Töhl: Ueber das Orthoxylidin und das Orthoxylenol von der Stellung 1, 2, 3.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an meine frühere Untersuchung des symmetrischen *m*-Xylidins und des entsprechenden Xylenols ²⁾ habe ich jetzt auch das letzte Xylidin und das letzte Xylenol dargestellt, welche bisher noch nicht bekannt waren, nämlich die betreffenden Derivate des Orthoxylols von der Stellung 1, 2, 3.

Für die Gewinnung des Xylidins ging ich aus von dem festen Dibromorthoxylol $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{5}{Br}$ ³⁾, stellte dessen Mononitroderivat dar, reducirte dieses zu dem Dibromxylidin und entbromte das letztere durch Natriumamalgam.

Das Mononitrodibromorthoxylol, $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{5}{Br}$, entsteht beim Eintragen des gepulverten Dibromorthoxylols in kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure. Es bildet, aus Alkohol krystallisirt, farblose Nadeln, die bei 141° schmelzen.

Das Dinitrodibromorthoxylol, $C_6 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{4}{NO_2} \cdot \overset{5}{Br} \cdot \overset{6}{Br}$, welches sich in geringer Menge neben der vorigen Verbin-

¹⁾ Offenbar sehr unreine Selenide von Cacheuta sind von Domeyko analysirt worden; in ihrer Zusammensetzung weichen sie stark von den unserigen ab; einige sind silberreich, andere silberfrei, wodurch sich auch die Differenzen zwischen Pisani's und unseren Angaben erklären würden; vergl. Compt. rend. 63, 1064; ferner: Bull. soc. chim. [2] VII, 408; Journ. pract. Chem. 100, 506; J.-B. f. Chem. 1866, 919.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 359.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2372.

ung bildet, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich. Aus siedendem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in kleinen Nadelchen aus, die bei ungefähr 250° schmelzen.

Das Dibromorthoxylydin, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{NH_2} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{5}{Br}$, wurde aus dem Mononitroderivat durch Erhitzen mit Eisen und Essigsäure gewonnen und durch Destillation im Wasserdampfstrom abgetrennt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in schönen, farblosen Nadeln. Schmp. 103°. Es bildet mit Säuren keine Salze.

Schon bei der Einwirkung von Eisen und Essigsäure wird dem Dibromorthoxylydin allmählich etwas Brom entzogen, und wenn man Zinn und Salzsäure sehr anhaltend auf das Nitrodibromorthoxylyl wirken lässt, so erhält man ein bromarmes, indess niemals bromfreies, flüssiges Gemenge der Reductionsproducte. Die vollständige Entbromung des Dibromoxylydins gelang durch Anwendung von Natriumamalgam, welches übrigens ebenfalls sehr lange auf die schwach erwärmte Lösung des Dibromoxylydins in wässrigem Weingeist einwirken musste.

Das Orthoxylydin, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{NH_2}$, ist ein farbloses, an der Luft allmählich sich bräunendes Oel, welches bei 221—222° siedet und selbst bei —15° nicht fest wird.

Sein salzsaures Salz, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2 \cdot HCl + H_2O$, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in grossen, glänzenden Blättern. Durch Salzsäure wird es aus seiner concentrirten Lösung ausgeschieden. Es sublimirt leicht zu einer voluminösen Masse.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in wasserfreien, leicht löslichen, langen Nadeln.

Das schwefelsaure Salz, $(C_6H_3[CH_3]_2NH_2)_2SO_4H_2$, ist etwas schwerer löslich und bildet grosse, blättrige Krystalle.

Das Acetxylyd, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{NH} \cdot C_2H_5O$, durch Kochen des Xylidins mit Eisessig dargestellt, krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in langen, feinen Nadeln, die bei 131° schmelzen.

Das aus dem Xylidin auf dem gewöhnlichen Wege gewonnene Orthoxylylenol, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{OH}$, krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in sehr langen, feinen Nadeln. Schmp. 75°. Siedep. 218° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Mit Eisenchlorid giebt es in wässriger Lösung eine blaue Färbung.

Seine Natriumverbindung ist in kalter, concentrirter Natronlauge sehr schwer löslich.

Das Tribromderivat, $C_6 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{OH} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{5}{Br} \cdot \overset{6}{Br}$, krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 184° schmelzen.