

527. E. Nölting, O. N. Witt und S. Forel: Ueber das Vorkommen des Paraxylidins, seine Darstellung und sein Verhalten.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Beim Arbeiten mit käuflichem Xylidin gelang es dem einen von uns, aus diesem Handelsproduct die auffallend grosse Menge von etwa 25 pCt. des Rohmaterials einer neuen, von dem Metaxyloidin verschiedenen Base in reinem Zustande abzuschneiden, zu deren genauem Studium wir uns vereinigt haben. Unsere Versuche haben zu dem Resultate geführt, dass diese Base aus Amidoparaxylool, oder, wie wir dasselbe kürzer bezeichnen wollen, aus Paraxyloidin bestand und dass hier eine Methode vorliegt, mittelst deren dieser sonst schwer zugängliche Körper in beliebiger Menge beschafft werden kann.

Die Isolirung desselben aus dem Xylidin des Handels erfolgt in der Weise, dass man dasselbe zunächst in seine Sulfosäuren überführt. Zu dem Zwecke lässt man das Xylidin langsam und unter stetem Rühren in eine solche Menge rauchender Schwefelsäure einfließen, dass deren Anhydridgehalt zur Sulfurirung gerade hinreicht. Man erwärmt, wenn nöthig, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und presst die erkaltete Masse in Wasser. Dabei scheidet sich die äusserst schwer lösliche Sulfosäure des Metaxyloidins krystallinisch ab. Die Mutterlauge derselben wird ausgekalkt und mit Sodalösung umgesetzt. Man dampft etwas ein und erhält bei der Krystallisation das Natriumsalz der Paraxyloidinsulfosäure in prächtigen, perlmutterglänzenden, in Wasser schwerlöslichen Blättern, welche gesammelt, mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet werden. Die geringen Mengen noch vorhandener Metaxyloidinsulfosäure bleiben, da das Natriumsalz derselben ungemein leicht löslich ist, in den Mutterlaugen und Waschwässern zurück. Aus dem so erhaltenen reinen paraxyloidinsulfosauren Natrium kann durch trockene Destillation das freie Paraxyloidin fast ohne Verlust abgespalten werden; dabei erhält man, neben etwas Wasser, eine flüssige Base, welche bloß rectificirt zu werden braucht, um vollständig rein zu sein.¹⁾

Das erhaltene Product siedet constant bei 212—212.5 (uncorr.). Eine Siedepunktsbestimmung mit dem Thermometer ganz im Dampf ergab für $b = 739$ mm die Temperatur 215°. Seine Dichte ist 0.980, auf Wasser von 15° bezogen. Frisch destillirt ist dasselbe farblos,

¹⁾ Die Sulfosäure des Metaxyloidins verhält sich ganz anders. Ihre Salze verkohlen beim Erhitzen fast vollständig und geben nur Spuren öli-ger, in Säuren unvollständig löslicher Destillationsproducte. Zu ihrer Spaltung ist es nöthig, sie mit Salzsäure unter Druck zu erhitzen.

stark lichtbrechend. Beim Stehen an der Luft und im Licht bräunt es sich langsam. Es bildet prächtig krystallisirende Salze; das Chlorhydrat krystallisirt in grossen Blättern und flachen Nadeln. Das Nitrat ist demselben sehr ähnlich. Das Sulfat ist ziemlich schwer löslich und bildet kleine Blättchen. Beim Behandeln mit Acetanhydrid oder bei längerem Kochen mit Eisessig entsteht ein Acetylderivat, welches aus Wasser oder aus Toluol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 139° krystallisirt.

Der Nachweis, dass in diesem offenbar einheitlichen Körper das Amidoparaxylole vorlag, ist uns nicht ganz leicht geworden. Wir haben zunächst sein Verhalten gegen Alkylnitrite studirt¹⁾, indem wir seine absolut alkoholische Lösung mit Aethylnitrit und Salzsäure oder auch mit Nitrosylsulfat versetzten und langsam erwärmten bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Aber so sorgsam wir auch die Gegenwart von Wasser auszuschliessen uns bemühten, erhielten wir dennoch stets Xylenol und dessen Aethyläther statt des erhofften der Base zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs. Das erhaltene Product liess sich durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge in seine Bestandtheile zerlegen, welche letzteren durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt werden.

Das erhaltene Xylenol krystallisirt aus Wasser in langen, flachen, weichen Nadeln vom Schmelzpunkte 74.5° . Es siedet bei 210° . Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt.

	Ber. für $C_8H_{10}O$	Gefunden
C	78.68	78.06 pCt.
H	8.20	8.54 »

Der gleichzeitig gebildete Xylenoläthyläther ist flüssig, riecht aromatisch und siedet bei 205° . Seine Analyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{14}O$	Gefunden
C	80.00	79.78 pCt.
H	9.33	9.61 »

Da nun nach den Angaben von Jacobsen²⁾ das benachbarte Metaxylenol mit dem Paraxylenol ganz gleiche Eigenschaften besitzen soll, so lieferte uns die Ueberführung der neuen Base in das zugehörige Phenol (welches beim Kochen der Diazoverbindung mit Wasser in fast quantitativer Menge erhalten wird) keinerlei Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution der Base; wir versuchten daher, das erhaltene Xylenol durch Destillation mit Zinkstaub in den zugehörigen Kohlenwasserstoff zu verwandeln. Wir erhielten indessen so geringe

¹⁾ Diese Arbeit wurde vor etwa 2 Jahren und vor Veröffentlichung der bezüglichen Beobachtungen von A. W. Hofmann ausgeführt.

²⁾ Diese Berichte XI, 26.

Ausbeuten auf diesem Wege, dass wir uns veranlasst sahen, einen anderen einzuschlagen.

Zu diesem Zwecke stellten wir durch Diazotirung der Base in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure und Fällung mit Aether das Diazoxylolsulfat dar. Dieses führten wir durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Jodxylol über, welches durch Behandlung mit Natriumamalgam in Xylol verwandelt wurde. Der erhaltene Kohlenwasserstoff, welcher alle Eigenschaften des Paraxylols besass, wurde zur endgültigen Feststellung seiner Constitution mittelst Kaliumpermanganat oxydirt. Wir erhielten eine Säure, welche nicht schmelzbar und schwerflüchtig war. Sie war unlöslich in Aether; ihr Baryumsalz war äusserst schwerlöslich in Wasser, ihr Methyläther krystallisirte in seidenweichen Nadeln vom Schmelzpunkte 140°. Alles dieses charakterisirt die erhaltene Säure zweifellos als Terephtalsäure; der Kohlenwasserstoff, welchen wir erhalten hatten, musste daher sicher Paraxylol gewesen sein, unsere Base war somit als Paraxylidin, das zu ihr gehörige Phenol als Paraxylol aufzufassen.

Da uns grössere Mengen Paraxylidins zur Verfügung standen, so haben wir einige Reactionen und Derivate desselben näher studirt.

Das bereits erwähnte, bei 139° schmelzende Acetylderivat ergab, der Analyse unterworfen, die folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$	Gefunden
C	73.62	73.30 pCt.
H	7.98	8.68 »

Wir haben dasselbe nitriert, indem wir es in 4 Gewichtstheile Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht eintrugen. Wir erhielten ein aus Wasser in langen Nadeln krystallisirendes, bei 166° schmelzendes Nitracetylid und aus diesem ein Nitroxylidin vom Schmelzpunkte 142°, welches aus Benzol in bräunlichgelben, glänzenden Kryställchen anschoss, in Alkohol und Aether leicht, in Ligroin schwerlöslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war. Wir bestimmten in diesem Körper sowohl, wie in seinem Acetylderivat den Stickstoffgehalt; derselbe bestätigte die vermuthete Zusammensetzung.

Acetylnitroxylidin.

	Berechnet	Gefunden
N	13.32	13.47 pCt.

Nitroxylidin.

	Berechnet	Gefunden
N	16.87	16.90 pCt.

Durch Reduction erhielten wir ein Xylendiamin, welches aus Benzol in kleinen, weissen, sublimirbaren Nadeln vom Schmelzpunkte

146.5–147° krystallisirte und sich durch seine sämmtlichen Reactionen als Paradiamin auswies.

Behandelt man dieses Diamin, oder, einfacher, das ursprüngliche Paraxyloidin, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach Nietzki's Methode, so geht dasselbe mit reichlicher Ausbeute in Paraxylochinon (Phloron) über, welches aus Benzol sehr schön krystallisirt und lange gelbe, bei 123° schmelzende Nadeln bildet. In Wasser ist dasselbe nur schwer löslich.

	Ber. für $C_8H_8O_2$	Gefunden
C	70.58	70.49 pCt.
H	5.88	5.67 »

Das zugehörige Hydrochinon krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen Tafeln; es sublimirt leicht in weissen Nadeln, welche bei 210° schmelzen. Es ist nur wenig löslich in Wasser.

Die von uns beobachteten Eigenschaften des Chinons sowohl wie seines Hydrokörpers stimmen mit den von Nietzki¹⁾ und Carstanjen²⁾ für das Phloron angegebenen überein.

Löst man Paraxyloidin in überschüssiger Schwefelsäure und versetzt mit der theoretischen Menge Salpetersäure, so wird ein Nitroxylidin erhalten, welches sich von dem aus dem Acetylderivat gewonnenen in nichts unterscheidet.

Behandelt man diesen Nitrokörper mit Aethylnitrit in bekannter Weise, so erhält man einen gelben, bei 85° schmelzenden Körper, welcher auch in diesem Falle sich nicht als der erwartete Nitrokohlenwasserstoff, sondern als Aethyläther des Nitroparaxylenols erwies.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup (CH_3)_2 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$	für $C_6H_2 \begin{matrix} \diagup (CH_3)_2 \\ \diagdown N O_2 \\ \diagdown O \cdot C_2H_5 \end{matrix}$	I.	II.
C	63.57	61.54	61.52	— pCt.
H	5.96	6.66	7.08	— »
N	9.27	7.18	—	7.70 »

Die leichtlösliche Sulfosäure, in welche das Paraxyloidin beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure übergeht, ist schon am Eingange dieses Aufsatzes erwähnt worden. Die Analyse ihres äusserst charakteristischen Natriumsalzes ergab die nachfolgenden Daten:

	Ber. für $C_6H_2 \begin{matrix} \diagup (CH_3)_2 \\ \diagdown NH_2 \\ \diagdown SO_3Na \end{matrix}$	Gefunden
Na	10.32	10.44 pCt.

Diese Sulfosäure lässt sich in bekannter Weise diazotiren. Die entstehende Diazoverbindung ist ziemlich schwer löslich und bildet

¹⁾ Nietzki, Diese Berichte XIII, 472.

²⁾ Carstanjen, Journ. f. pr. Ch. [2] 23, 423.

perglänzende Schuppen von ähnlichem Aeussern wie das Natriumsalz der Amidosäure. Diese Diazoverbindung vereinigt sich mit Aminen und Phenolen zu meist schön krystallisirenden Azofarbstoffen.

Eine Anzahl der hier beschriebenen Derivate sind auch aus Paraxylidin bereitet worden, welches aus reinem Paraxylol durch Nitrirung und Reduction erhalten war; sie haben sich in allen Stücken mit den aus unserem technischen Product dargestellten identisch erwiesen.

Wir haben verschiedene Xylidine des Handels untersucht und dieselben stets zu wenigstens einem Viertel aus Paraxylidin bestehend befunden. Es geht daraus hervor, dass auch im technischen Xylol wenigstens 25 pCt. Paraxylol vorhanden sein müssen, eine Menge, welche nach der von Jacobsen angegebenen Trennungsmethode auch nicht annähernd erhalten wird. Die Unlöslichkeit des Paraxylols in concentrirter englischer Schwefelsäure ist daher keineswegs so vollkommen, als man nach den in der Literatur vorhandenen Angaben annehmen sollte, eine Thatsache, von der wir uns auch durch den directen Versuch überzeugt haben.

Mülhausen und Berlin, im October 1885.

528. E. Nölting und S. Forel: Zur Kenntniss der sechs isomeren Xylidine.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.]

Das Xylidin oder Amidoxylol kann der Theorie nach in sechs Modificationen bestehen, von denen drei vom Meta-, zwei vom Ortho- und eine vom Para-Xylol sich ableiten. Nach den Untersuchungen von Jacobsen enthält das Theerxylol die drei Xylole in wechselnden Mengen; es war daher vorauszusehen, dass das technische Xylidin ebenfalls ein Gemisch verschiedener Isomeren, und dass deren Menge und Natur sowohl von der Beschaffenheit des angewendeten Xylols als auch von der Methode der Nitrirung abhängig sei. Wer Gelegenheit gehabt hat, mit käuflichem Xylidin zu arbeiten, hat sich von der Richtigkeit dieser Voraussetzung überzeugen können. Gerade in Bezug auf farbgebende Eigenschaften verhalten sich die technischen Xylidine sehr verschieden. Da das Xylidin eine gewisse industrielle Bedeutung erlangt hat, schien es uns interessant, die verschiedenen Isomeren im