

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

Zustände völliger Reinheit darzustellen und etwas eingehender zu untersuchen.

Beim Erhitzen ihrer salzsauren Salze mit Methylalkohol auf 300° gehen die Xylidine in Amidotrimethylbenzole über, deren der Theorie nach ebenfalls sechs bestehen können; zwei derselben sind bis jetzt erst bekannt, das Mesidin und das krystallisirte Pseudocumidin; dieselben verhalten sich ebenfalls in tinctorieller Beziehung ziemlich verschieden. Wir haben demnach auch die verschiedenen Amidotrimethylbenzole, durch Umlagerung der sechs Xylidine erhalten, in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und beabsichtigen dieselbe auf die Farbakkömmlinge der vierfach und fünffach methylylirten Amidobenzole auszudehnen.

In der heutigen Mittheilung wollen wir zunächst die sechs isomeren Xylidine und einige ihrer Abkömmlinge beschreiben.

Was über dieselben bis jetzt veröffentlicht ist, findet sich in Beilstein's Handbuch zusammengestellt (1. Auflage, S. 952 u. ff.); seither sind noch in diesen Berichten Arbeiten von Jacobsen, XVII, S. 159 und ganz kürzlich von Thöl XVIII, S. 359 erschienen. Das Ausgangsmaterial für unsere Versuche wurde aus der chemischen Fabrik von Lengfeldt & Reuter bezogen.

Darstellung der Xylidine.

1. Orthoxylydine.

Durch Nitriren von Orthoxylyl mit rauchender Salpetersäure erhielt Jacobsen (loco cit.) ein Mononitroderivat vom Schmelzpunkt $29-30^{\circ}$ und Siedepunkt 258° (corrigirt), welches durch Reduction ein bei 49° schmelzendes, bei 220° siedendes Xylidin lieferte. Er untersuchte eine Anzahl Abkömmlinge desselben und stellte die Constitution $C_6H_3(CH_3)_2NO_2$, resp. $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ fest.

Als die betreffende Arbeit erschien, hatten wir unsererseits ebenfalls die Nitriren des Orthoxylyls in Angriff genommen, aber unter anderen Bedingungen, nämlich mit Salpeterschwefelsäure, und ein Nitroderivat erhalten, welches sich schon seinem Siedepunkte nach als ein Gemisch zu erkennen gab. Ein grosser Theil siedete nach mehrmaligem Fractioniren bei $245-247^{\circ}$ und ergab bei der Reduction ein flüssiges Xylidin; die höher siedenden Antheile krystallisirten in einem Kältegemisch. Das Orthoxylyl schien sich also dem Toluol ähnlich zu verhalten. Wir hatten zunächst die niedriger siedenden Fractionen untersucht und geben im Folgenden unsere Beobachtungen wieder.

Nitrirung des Orthoxylols.

Wir haben, nach einigen Vorversuchen in kleinem Maasstabe, in folgender Weise gearbeitet.

Bechergläser, die sich in einem Kältegemische befanden, wurden mit je 100 g Xylol beschickt, in dieselben ein abgekühltes Gemisch von 100 g Salpetersäure von 41° B. mit 200 g Schwefelsäure von 66° B. eingetröpft, und die Operation so geleitet, dass die Temperatur sich nie viel über 0° erhob. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, das Oel abgetrennt, mit Natronlauge oder Ammoniak, schliesslich mit Wasser gewaschen und im Dampfstrom überdestillirt.

Die alkalische Lösung ist dunkel braungelb gefärbt; sie enthält wahrscheinlich die Salze nitrirter Xylenole¹⁾.

Aus 300 g Xylol wurden auf diese Weise 380 g Nitroderivate erhalten, die nach zweimaligem Fractioniren mit Lebel-Henningerschem Aufsätze folgende Siedepunkte zeigten (Barometerstand 740, uncorrectirt):

bis 225° unangegriffenes Xylol mit wenig Nitroxylol	27 g
225—232°	4 g
232—243°	7 g
243—245°	32 g
245—247°	164 g
247—251°	44 g
251—255°	30 g
Rückstand	60 g
Verlust	6 g
	380 g.

¹⁾ Wenn man rohes Nitrotoluol, wie es in den Fabriken durch Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure erhalten wird, mit Natronlauge behandelt, so erhält man ebenfalls eine ähnliche Lösung, aus der sich bei genügender Concentration ein rother und rothgelber Krystallbrei ausscheidet. Ich habe denselben näher untersucht und gefunden, dass er aus den Natriumsalzen der beiden Dinitrokresole, $C_6H_2CH_3(NO_2)_2OH$ und $C_6H_2CH_3(NO_2)_2OH$ besteht; etwa zu vier Fünfteln aus dem des ersteren.

Die Binitrokresole bilden sich meiner Ansicht nach aus Kresol, welches bei der Nitrirung durch Oxydation des Toluols durch die Salpetersäure oder die Oxyde des Stickstoffs entstanden sein könnte. Aus allfällig gebildetem Dinitrotoluol $C_6H_2CH_3NO_2NO_2$ und $C_6H_3CH_3NO_2NO_2$ können sich die beiden oben erwähnten Modificationen nicht bilden. Möglich wäre auch, dass sich kleine Mengen der Trinitrotoluole $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$ und $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$ bilden, welche dann durch Ersetzung der Nitrogruppe in 4 resp. 2 durch Hydroxyl unter dem Einflusse des Alkali in die entsprechenden Dinitrokresole übergehen könnten, jedoch scheint mir diese Annahme weniger Wahrscheinlichkeit zu bieten. (Nöltling.)

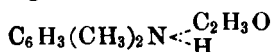
Die Ausbeute an Nitroxylol (341 g) über 225° siedend erreicht demnach fast 90 pCt. der theoretischen. Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation bleibt nur ein wenig Dinitroxylol.

Der bei 243—245° siedende Antheil ergab einen auf Mononitroxylol stimmenden Stickstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden
N	9.27	9.59 pCt.

Das specifische Gewicht bei 15° ist 1.147; der Siedepunkt, Thermometer ganz im Dampf, bei 739 mm 250°, also 4° höher als die nicht corrigirte Temperatur.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man chlorhaltige Producte, wir haben deshalb mit Eisen und Essigsäure gearbeitet. (Ausbeute circa 95 pCt.) Die Base ist flüssig, siedet bei 219—220° (uncorr.) und hat ein specifisches Gewicht von 0.993 bei 15°. Es war immerhin vorauszusehen, dass wir noch keine absolut einheitliche Substanz unter Händen hatten. Wir stellten deshalb durch Kochen mit Eisessig die Acetylverbindung dar, die zwischen 125° und 128° schmolz. Erst nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Benzol, in dem sie schwer löslich ist, zeigte sie einen constanten Schmelzpunkt von 134°, der sich durch weitere Krystallisationen nicht mehr veränderte. Die Analyse ergab einen auf die Formel



stimmenden Stickstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden
N	8.60	9.07 pCt.

Das Acetorthoxylid ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, siedendem Benzol leicht, in kaltem Benzol schwer löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es in schönen, weissen Nadeln.

Durch Verseifen der Acetverbindung mit rauchender Salzsäure wird die reine Base erhalten. Dieselbe siedet bei 739 mm Druck bei 223° (Thermometer ganz im Dampf); ihr specifisches Gewicht ist 0.991 bei 15°, also nur um 0.002 niedriger als dasjenige der oben erwähnten, noch nicht ganz reinen Substanz.

Das salzsaure Salz krystallisirt mit einem Molekül Wasser in weissen Nadeln, die ziemlich leicht löslich sind.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{HCl}$	
N	7.98	8.08 pCt.

Das wasserfreie Salz würde 8.89 pCt. Stickstoff enthalten. Das Krystallwasser lässt sich durch Erhitzen nicht direct bestimmen, da das Salz schon unter 100° zu sublimiren beginnt.

Das Sulfat ist in Wasser schwer löslich.

Bei diesem Punkte waren wir angelangt, als die Arbeit von Jacobsen erschien. Nach dem unregelmässigen Siedepunkte unseres Nitroxyls und der Thatsache, dass wir nicht sofort eine reine Base erhielten, war es uns auch schon wahrscheinlich erschienen, dass wir zwei Isomere unter den Händen hatten. In der That, als wir die bei 247—255° siedenden Fractionen und besonders den noch einmal mit Dampf übergetriebenen Rückstand stark abkühlten, konnten wir beträchtliche Mengen des von Jacobsen beschriebenen, bei 29—30° schmelzenden Nitroxyls abscheiden, aus welchem wir durch Reduction, sowohl mit Zinnchlorür und Salzsäure, als auch mit Eisen und Essigsäure das feste Orthoxyloidin erhielten.

Um zu sehen, ob sich mit Salpetersäure allein nicht auch neben dem festen Nitroxylol das flüssige Isomere in untergeordneter Menge bilde, haben wir die Nitrirung nach den Angaben von Jacobsen wiederholt.

50 g Orthoxylyol wurden unter Abkühlung in 450 g rauchende Salpetersäure eingetragen und das Nitroproduct wie oben verarbeitet. Es bildete sich viel mehr mit Dampf nicht destillirbare Substanz, und auch eine grössere Menge des in Alkalien löslichen Körpers. Wir erhielten 35 g Nitroproduct, das folgende Siedepunkte zeigte (uncorrigirt):

bis 249°	2 g
249—251°	5 g
251—254°	9.5 g
254—259°	10.5 g
Rückstand	8 g
	Total 35 g.

Die Ausbeute an Nitroxylol war also circa 50 pCt. der theoretischen. Das Nitroxylol krystallisirte beim Abkühlen, jedoch erhielten wir durch Absaugen mittelst der Wasserpumpe im Eistrichter eine kleine Menge Oel, die selbst bei —20° nicht erstarrte und jedenfalls aus unserem flüssigen Nitroxylol bestand.

Wenn Orthoxylyol mit Salpeterschwefelsäure nitriert wird, bilden sich also zwei Nitroxylole, ein flüssiges und ein festes; ersteres macht etwa zwei Drittel des Ganzen aus; beim Nitriren mit Salpetersäure allein bildet sich im Gegentheile das feste Nitroxylol in durchaus vorwiegender Menge.

Es walten hier also ganz ähnliche Verhältnisse ob, wie beim Toluol, das mit Salpetersäure allein vorwiegend Para (etwa 66 pCt.), mit Salpeterschwefelsäure jedoch hauptsächlich (auch etwa 60 bis 66 pCt.) Orthonitrotoluol liefert. Die Temperatur beim Nitriren und

die Concentration der Säuren beeinflussen jedenfalls auch die Mengenverhältnisse der beiden Isomeren.

Nach Jacobsen kommt dem festen Orthonitroxylol und dem entsprechenden Xylidin die Constitution $C_6H_3(CH_3)_2NO_2$ zu; das flüssige Nitroxylol muss demnach 1 2 3 sein. Unser flüssiges Nitroxylol, Siedepunkt 245—247° enthält jedenfalls noch eine gewisse Menge des festen Isomeren, wenngleich es bei -20^0 vollkommen flüssig bleibt. Um es völlig rein zu erhalten, müsste man grössere Mengen in Arbeit nehmen. Die Reindarstellung des benachbarten Orthoxylidins durch die Acetylverbindung bietet keine Schwierigkeit.

Derivate des benachbarten Orthoxylidins.

Das Orthoxylochinon, $C_6H_2(C H_3)_2O_2$, wurde nach dem von Nietzki¹⁾ für Benzochinon angegebenen Verfahren erhalten. Die Ausbeute war eine ziemlich geringe; aus 10 g Xylidin erhielten wir nur 1 g ganz reines Chinon. Das Rohproduct ist durch ein rothes Oel verunreinigt, von dem man es am Besten durch Abpressen und Sublimiren trennt; bei der Destillation mit Wasserdampf verliert man zu viel Substanz.

Wie wir weiter unten sehen werden, ist die Ausbeute an Chinon bei dem symmetrischen Metaxylydin, wenn auch keine sehr gute, doch eine bessere, während man beim Paraxylydin mit Leichtigkeit 70 bis 80 pCt. der Theorie erhält. Bei jeder einzelnen Base sind jedenfalls die besten Bedingungen erst zu finden.

Das Orthoxylochinon sublimirt in schönen, gelben Nadeln, die bei 55° schmelzen, in Wasser etwas, in Alkohol, Aether u. s. w. ziemlich leicht löslich sind; es zeigt die allgemeinen Reactionen der Chinone.

	Berechnet	Gefunden
C	70.58	70.44 pCt.
H	5.88	5.79 »

Das Hydrochinon, durch Reduction mit schwefliger Säure aus dem Chinon erhalten, krystallisirt aus Wasser in weissen Krusten, die bei 221° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Das benachbarte Orthoxylenol, $C_6H_3(CH_3)_2OH$, aus der Diazoverbindung der Base erhalten, krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, die bei 73° schmelzen. Es sublimirt leicht ohne Zersetzung und ähnelt in seinen Eigenschaften den anderen festen Xylenolen. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett, durch Chlorkalk nicht gefärbt.

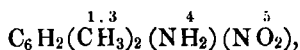
¹⁾ Diese Berichte XI, 1103.

	Berechnet	Gefunden
C	78.68	79.09 pCt.
H	8.20	8.60 »

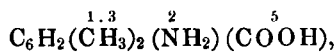
2. Metaxylidine.

Die drei isomeren Modificationen sind bekannt, jedoch nur das asymmetrische, $C_6H_3(CH_3)_{1,3}^4NH_2$, auch gewöhnliches Metaxyloidin genannt, ist durch directes Nitriren aus dem Metaxyloid erhalten worden. Es lässt sich aus dem käuflichen Xylidin ohne Schwierigkeit isoliren, indem man zuerst das gut krystallisirende Chlorhydrat darstellt, dasselbe umkrystallisirt, die Base in Freiheit setzt und durch die Acetylverbindung reinigt. Das aus dem rohen Xylidin zuerst auskrystallisirende Chlorhydrat enthält neben Metaxyloidin auch Paraxyloidin.

Die beiden anderen Isomeren sind von Wroblewski und Schmitz dargestellt worden; das symmetrische aus dem Nitroxylidin,



durch Elimination der Amidogruppe und nachherige Reduction, das benachbarte durch Destillation der Amidomesitylsäure,



mit Kalk. Letzteres ist jedoch bis jetzt kaum untersucht worden.

Wir haben zunächst mit dem Studium der directen Nitrirung des Metaxyloids begonnen, um zu sehen, ob beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure, wie im Grossen gearbeitet wird, auch nur ein Nitroxylol oder mehrere Isomere gebildet würden. Wir haben in der That zwei derselben, das asymmetrische und in weit kleinerer Menge das benachbarte isoliren können; das symmetrische aufzufinden ist uns nicht gelungen, wenn es sich überhaupt bildet, so ist es jedenfalls nur in ganz kleiner Menge.

Nitrirung des Metaxyloids.

Das käufliche Metaxyloid ist nicht ganz rein. Mit Permanganat oxydirt liefert es neben Isophthalsäure kleine Mengen der beiden anderen Isomeren, und das aus demselben erhaltene Xylidin ergab bei der Oxydation eine kleine Menge Paraxylochinon, Schmelzpunkt 123°. Wie von Levinstein und anderen nachgewiesen, und wie wir aus eigener Erfahrung bestätigen können, wird Paraxyloid von gewöhnlicher Schwefelsäure, selbst in der Kälte gelöst, wenn auch weit langsamer als die beiden anderen, und, wenn man Metaxyloid nur durch die Sulfonsäure reinigt, kann es leicht noch mit kleinen Mengen der Isomeren verunreinigt bleiben. Wir haben es von derselben durch partielle Oxydation mit Salpetersäure befreit.

Wir haben 1600 ccm Metaxylole während 4—5 Stunden mit 640 ccm Salpetersäure von 41° Bé. und 960 ccm Wasser am Rückflusskühler erwärmt, das Oel abgetrennt und mit Natronlauge gewaschen. Wir erhielten so 1425 ccm reines Metaxylole, das etwa 5—10 pCt. Nitroxylole enthielt und 1350 g wog. Dasselbe wurde in zwei Portionen unter den gleichen Bedingungen wie das Orthoxylole mit 1250 g Salpetersäure von 43° Bé. und 1420 g 100procentiger Schwefelsäure nitriert. Die Nitrierung nahm 3 Tage in Anspruch. Das Nitroxylole wurde, nach dem Waschen mit Natronlauge, mit Wasserdampf abgetrieben; im Kolben blieben etwa 400 g theilweise zersetztes Binitroxylole. Das mit Dampf übertriebene Product zeigte folgende Siedepunkte (uncorrigirt):

bis 215° (unangegriffenes Xylole)	20 g
215 — 230°	74 g
230 — 233°	100 g
233 — 236°	198 g
236 — 239°	297 g
239 — 241°	257 g
Nitroxylole	926 g.

Es blieben im Kolben etwa 90 g Rückstand. Bei der Nitrierung hatten wir also erhalten:

Unangegriffenes Xylole	20 g
Mononitroxylole	926 g
Binitroxylole ungefähr	500 g.

Ferner einen in Alkalien mit braungelber Farbe löslichen Körper (ein nitriertes Xylenol?) wie beim Orthoxylole.

Die Ausbeute an Mononitroxylole betrug demnach nur etwa die Hälfte der theoretischen. Bei einem Vorversuch mit kleineren Mengen war dieselbe beträchtlich höher gewesen. Es dürfte jedenfalls von Vortheil sein, statt grössere Quantitäten auf einmal zu nitriren, in mehreren kleinen Gefässen neben einander zu arbeiten.

Metanitroxylole.

Das gewöhnliche asymmetrische Metanitroxylole siedet gegen 240°, das symmetrische, feste, bei 263°; das dritte noch unbekannte, musste, der Analogie mit dem Toluol nach, eher einen niedrigeren Siedepunkt haben. Das zwischen 215—239° siedende Nitroxylole wurde mit einem Lebel-Henninger'schen Apparate systematisch acht Mal fractionirt und ergab folgende niedriger siedende Antheile:

215 — 220° (uncorrigirt)	37 g	} I.
220 — 224°	61 g	
224 — 227°	15 g	} II.
227 — 230°	19 g	
230 — 233°	18 g	
233 — 235°	20 g	

Die beiden Portionen I und II wurden getrennt mit Eisen und Essigsäure reducirt.

Die Base aus I siedete wie folgt:

208 — 209°	4 g
209 — 112°	35 g
Rückstand	2 g.

Die Base aus II ein wenig höher:

bis 210.5°	2 g
210.5 — 213°	39 g
Rückstand	1 g.

Benachbartes Metaxyliidin, $C_6H_3(CH_3)_2(NH_2)$.

Die Base I wurde in die Acetverbindung übergeführt, welche nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Benzol einen constanten Schmelzpunkt von 176.5° zeigte.

	Berechnet	Gefunden
N	8.09	8.20 pCt.

Dieselbe wird durch Salzsäure, Schwefelsäure oder Lauge im offenen Kolben fast gar nicht angegriffen, verseift sich jedoch leicht durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° während 2—3 Stunden.

Diese schwierigere Verseifbarkeit hat uns auch erlaubt, aus der Base II dieselbe Acetverbindung zu erhalten, da die bei 129° schmelzende des asymmetrischen Metaxyliidins weit leichter angegriffen wird.

Das abgeschiedene Xyliidin siedet (Thermometer ganz im Dampf) bei 214° (Barometerstand 739 mm). Die Reinheit wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes controlirt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.70	29.66 pCt.

Bei der Oxydation lieferte es Metaxylochinon, welches mit dem weiter unten zu beschreibenden, aus dem symmetrischen Metaxyliidin erhaltenen durch seinen Schmelzpunkt und denjenigen des Hydrochinons identificirt wurde.

Das benachbarte Metaxyliidin ist im hiesigen Laboratorium von Hrn. Grevingk auf indirectem Wege aus dem asymmetrischen dargestellt worden (diese Berichte XVII, 2224). Die Eigenschaften der beiden Basen stimmen vollkommen überein. Wir haben unsererseits ebenfalls zu weiteren Versuchen dasselbe nach Grevingk's Verfahren dargestellt und gleichzeitig auch grössere Mengen des reinen asymmetrischen Nitroxylols und des entsprechenden Xyliidins bereitet. Wir lassen am Schlusse eine Uebersicht der isomeren Derivate der drei Xyliidine folgen.

Asymmetrisches Metaxylydin, $C_6H_3(CH_3)_{1,3}NH_2^4$.

Wir haben dasselbe sowohl aus dem über 236° siedenden Nitroxylol, als auch aus käuflichem Xylidin dargestellt. Man findet jetzt im Handel Xylidine, die kein Toluidin noch Cumidin enthalten und aus welchen es leicht ist, reines Metaxylydin zu isoliren, durch Ueberführen in das Chlorhydrat und die Acetverbindung. Letztere krystallisirt aus Benzol in prächtigen, weissen Nadeln, die bei 129° , also $1-2^{\circ}$ höher, als sonst angegeben, schmelzen. Hat man ein an Metaxylydin reiches Rohmaterial, so ist die Darstellung der Acetverbindung nicht einmal nöthig, mehrmaliges Umkrystallisiren des salzsauren Salzes genügt. Das Kriterium der Reinheit des Metaxylydins ist der absolut constante Schmelzpunkt der Acetverbindung. Derselbe wird durch selbst kleine Mengen der Isomeren stark herabgedrückt. Wir haben z. B. 1 g bei 129° schmelzenden Acetmetaxylyds mit 0.1 g bei 139° schmelzenden Acetparaxylyds im Mörser zusammengerieben; das Gemisch schmolz schon unter 100° .

Will man aus käuflichem Xylidin die reine Metaverbindung darstellen, so ist es gut, nicht zu kleine Mengen in Arbeit zu nehmen; wir haben mehrmals je 5 kg verarbeitet und daraus 2 kg ganz reine Base erhalten. Wenn man die Mutterlaugen aufarbeiten wollte, könnte man selbstverständlich noch weit mehr gewinnen, denn das käufliche Xylidin besteht ungefährender Schätzung nach etwa zu zwei Drittel aus der Metaverbindung.

 Symmetrisches Metaxylydin, $C_6H_3(CH_3)_{1,3}NH_2^5$.

Wir stellten dasselbe nach dem Verfahren von Wroblewski¹⁾ dar, das wir jedoch in einigen Punkten etwas modificirt haben. Die Angaben über die verschiedenen Zwischenproducte weichen auch etwas von unseren Beobachtungen ab.

Die Nitrirung muss mit ganz fein gepulvertem Acetxylid, bei niedrigerer Temperatur, mit rauchender Salpetersäure allein und in nicht zu grossen Mengen auf einmal vorgenommen werden. Die Verseifung des Nitracetxylids gelingt sehr gut durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit Schwefelsäure von 66° B \acute{e} ., die mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ ihres Volumens Wasser verdünnt worden ist. Das aus Alkohol umkrystallisirte Nitroxylidin, $C_6H_2(CH_3)_{1,3}^4(NH_2)NO_2^5$, schmolz bei 76° . Aus den alkoholischen Mutterlaugen haben wir eine kleine Menge des bei 125° schmelzenden Nitroxylidins, $C_6H_2(CH_3)_{1,3}^4(NH_2)NO_2^6$, isoliren können, ein Beweis, dass selbst beim Nitriren mit Salpetersäure allein in diesem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CCVII, 207, 91.

Falle die Nitrogruppe in Metastellung zur Amidoacetylgruppe treten kann, wenn auch nur in ganz untergeordnetem Maasse. Das Nitroxylidin wurde in absolutem Alkohol gelöst, 2 Mol. 100procentiger Schwefelsäure hinzugefügt und die kalt gehaltene Mischung mit einer alkoholischen Lösung von Aethylnitrit versetzt, die das doppelte der zur Diazotirung nöthigen Menge Nitrit enthielt.

Nimmt man zu wenig Nitrit und Säure, so bildet sich etwas Diazoamidoverbindung. Man lässt einige Zeit stehen und erhitzt dann langsam auf dem Wasserbade zum Sieden. Wenn die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, destillirt man den grössten Theil des Alkohols ab, verdünnt mit Wasser und destillirt im Dampfstrom. Das rohe Nitroxylol schmolz bei 66—68°; es enthält manchmal noch eine Spur von unzersetztem Nitroxylidin und immer eine kleine Menge Nitroxylenol und Nitroxylenoläthyläther. Um es von diesen Verunreinigungen zu befreien, haben wir es zunächst mit einer 15procentigen, wässrigen Lösung von Aetznatron gekocht, die den Aether zu Xylenol verseift und dasselbe löst, sodann mit concentrirter Salzsäure zur Entfernung des Nitroxylidins ausgezogen und mit Dampf übergetrieben. Es ist sodann völlig weiss und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 74—75° schmelzen und bei 263° sieden (Thermometer ganz im Dampf, Barometerstand 739 mm). Weitere Krystallisationen oder Sublimation ändern den Schmelzpunkt nicht.

Wroblewski giebt 67° an. Seine Analysen zeigen übrigens, dass sein Product eine gewisse Menge des Aethyläthers enthalten haben muss.

	Berechnet		Gefunden	
	f. $C_6H_3(CH_3)_2NO_2$	f. $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)(OC_2H_5)$	I. (Wroblewski)	II.
C	63.57	61.54	62.97	62.68 pCt.
H	5.96	6.66	6.05	6.09 »

Eine Stickstoffbestimmung unseres Nitroxylols bestätigte seine Reinheit.

	Berechnet	Gefunden
N	9.27	9.33 pCt.

Die Ausbeute an ganz reinem Nitroxylol betrug bei unseren Versuchen circa 60 pCt. der theoretischen, vom Nitroxylidin ab gerechnet.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhielten wir neben dem Metaxylidin gechlorte Producte, weshalb wir Essigsäure und Zinkstaub oder Eisen anwendeten; letzteres giebt bessere Resultate. Das symmetrische Metaxylidin siedet bei 220° (Thermometer im Dampf, Barometerstand 739 mm). Das specifische Gewicht ist 0.972 bei 15°.

Die Acetverbindung schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 140.5°, während Wroblewski 144° angiebt.

Das Xylenol, $C_6H_3(CH_3)_{1,3}^5OH$, aus der Diazoverbindung der Base erhalten, destillirt leicht mit den Wasserdämpfen. Es krystallisirt leicht aus verdünntem Alkohol oder kochendem Wasser und lässt sich auch durch Sublimation in prächtig weissen Nadeln erhalten, die bei 68° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	78.68	78.11 pCt.
H	8.20	8.33 »

Das Tribromxylenol, $C_6(CH_3)_2Br_3OH$, durch Zusatz von Brom zu der wässerigen Lösung des Xylenols erhalten, krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in feinen, weissen Nadeln, die bei 166° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Br	66.85	67.10 pCt.

Das Metaxylochinon, $C_6H_2(CH_3)_{1,3}^{2,5}O_2$, wurde nach der Nietzki-schen Methode dargestellt; aus 3 g Base erhielten wir etwa 1 g Chinon, welches bei 73° schmilzt und in prächtigen, gelben Nadeln sublimirt.

	Berechnet	Gefunden
C	70.58	70.32 pCt.
H	5.88	6.17 »

Das Hydrochinon krystallisirt aus Wasser in Krusten; es sublimirt in weissen Nadeln, Schmp. 149° .

Nitro-*s*-metaxyloidin, $C_6H_2(CH_3)_{1,3}^{5,4}(NH_2)NO_2$.

Nitriert man *s*-Metaxyloidin, gelöst in 10 Theilen Schwefelsäure mit 1 Molekül Salpetersäure von 40° Bé., die mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure verdünnt ist, so erhält man ein Nitroxylidin, das beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser sofort frei ausfällt. Es ist leicht mit Wasserdampf destillirbar und bildet gelbe, bei 54° schmelzende Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
N	16.88	16.41 pCt.

Durch Reduction erhielten wir ein bei 71° schmelzendes Diamin, das alle Reactionen der Ortho-, keine der Paraverbindungen gab. Metaxylo-orthodiamin schmilzt in ganz reinem Zustande bei 77° (siehe die folgende Abhandlung: Hofmann fand 74°). Zur völligen Reinigung reichte die kleine Menge Substanz, die wir besaßen, nicht aus; immerhin kann über ihre Identität mit dem bei 77° schmelzenden Körper kein Zweifel herrschen.

Die Bildung eines isomeren Paranitro-*s*-metaxyloidins konnten wir unter diesen Bedingungen nicht constatiren; dasselbe dürfte sich jedoch aus dem *s*-Metacetylid erhalten lassen.

Paraxylydin, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$.

Das schon von Schaumann erhaltene Paraxylydin stellten wir durch Nitrirung von reinem Paraxylyol mit Salpeterschwefelsäure und Reduction mit Eisen und Essigsäure in gleicher Weise wie seine Isomeren dar.

Nitroparaxylyol siedet bei $238\frac{1}{2}$ — 239^0 (Thermometer ganz im Dampf; Barometerstand 739 mm); specifisches Gewicht 1.132 bei 15^0 .

Paraxylydin siedete unter den gleichen Bedingungen bei 215^0 ; specifisches Gewicht 0.980 bei 15^0 .

Paracetylyd schmolz bei 139^0 .

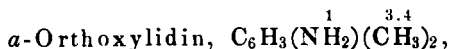
Paraxylydin, nach der Nietzki'schen Methode oxydirt, lieferte eine reichliche Ausbeute (über 70 pCt.) Chinon, welches bei 123^0 schmolz und in jeder Beziehung mit dem Nietzki'schen Xylochinon¹⁾ übereinstimmte.

	Berechnet	Gefunden
C	70.58	70.49 pCt.
H	5.88	5.67 »

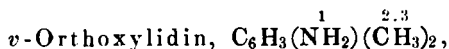
Das Hydrochinon krystallisirt aus Wasser, in dem es schwer löslich ist, in Tafeln; es sublimirt in weissen, langen Nadeln, Schmelzpunkt 210^0 .

Ueberführung der Xylidine in Amidotrimethylbenzole.

Die salzsauren Salze der sechs isomeren Xylidine wurden nach der Hofmann'schen Reaction durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 300 — 320^0 in Amidotrimethylbenzole übergeführt. Das Studium dieser letzteren ist noch nicht vollständig beendigt, wir wollen aber immerhin schon die bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen und dieselben später, nachdem die Umlagerung der beiden Orthoxylydine mit grösseren Mengen wiederholt sein wird, ergänzen.

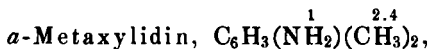


liefert das feste Pseudocumidin, $C_6H_2(NH_2)(CH_3)_3$, neben kleinen Mengen eines flüssigen Isomeren, welches allem Anschein nach mit dem aus dem benachbarten Orthoxylydin identisch ist.

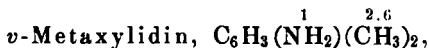


ergibt ein flüssiges Amidotrimethylbenzol, welches gegen 240^0 siedet und eine über 180^0 schmelzende Acetylverbindung liefert. Dasselbe soll in grösserer Menge dargestellt und näher untersucht werden.

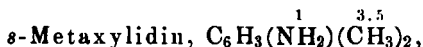
¹⁾ Diese Berichte XIII, 472.



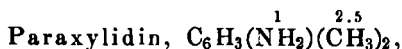
geht wie Hofmann schon vor längerer Zeit nachgewiesen, glatt in Mesidin, $C_6H_2(NH_2)(CH_3)_3$, über.



liefert in gleich glatter Weise Mesidin.



geht in ein krystallisirtes, bei 67—68° schmelzendes, bei 245° (uncorr.) siedendes Isocumidin über. Schmelzpunkt der Acetylverbindung 163—164°; Schmelzpunkt des Cumenols 98—99°. Hr. Kohn, der diese Verbindung und einige ihrer Abkömmlinge dargestellt hat, wird darüber später im Zusammenhang berichten.



liefert das krystallisirte Cumidin, $C_6H_2(NH_2)(CH_3)_2$, welches in neuerer Zeit vielfach untersucht worden ist.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

529. E. Nölting und S. Forel: Ueber Amidoazoderivate der drei Xylole.

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

Man kennt bis jetzt nur ein Amidoazoxylole, welches von Nietzki¹⁾ aus käuflichem Xylidin erhalten wurde. Technisches Xylidin besteht nun zwar häufig der Hauptmenge nach aus dem unsymmetrischen Metaxylydin, da aber nach Jacobsen das Xylol die drei Isomeren in wechselnder Menge enthält und diese durch Nitriren und Reduction fünf Xylidine zu liefern im Stande sind (vergl. die vorherige Abhandlung), so war es von einigem Interesse, die isomeren Amidoazoderivate aus den reinen Xylidinen darzustellen und dieselben mit den von Nietzki erhaltenen zu vergleichen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass dasselbe eine gemischte Verbindung ist, die Metaxylylole im einen, Para-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 472.