

567. W. Staedel und O. Hölz: Zur Kenntniss des käuflichen Xylidins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Darmstadt.]
(Eingegangen am 9. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns, gelegentlich einer Mittheilung über Brom- und Jodhydrate aromatischer Basen, zwei aus käuflichem Xylidin darstellbare, durch ihre Krystallisation ausgezeichnete Xylidinbromhydrate erwähnt¹⁾. Das eine wurde in nadelförmigen Krystallen erhalten und als das Salz des α -Amido-*m*-xylols (1. 3. 4) betrachtet, weil die sehr schön krystallisirende Acetverbindung der in demselben enthaltenen Base bei 127° schmolz. Das andere Bromhydrat krystallisirte in wohlausgebildeten, rhombischen Tafeln oder Säulen; es wurde als wahrscheinlich bezeichnet, dass dieses ein Salz des α -Amido-*o*-xylols (1. 2. 4) sei, da die entsprechende Acetverbindung bei 129–130° schmolz.

Sorgfältige Untersuchungen haben nun ergeben, dass die nadelförmigen Krystalle nicht einheitlich, sondern ein Gemisch der Bromhydrate aus Amido-*m*-xylol und Amido-*p*-xylol, während die rhombischen Tafeln oder Säulen das völlig reine Bromhydrat des α -Amido-*m*-xylols waren.

Nicht aus allen Sorten käuflichen Xylidins, welche wir verarbeitet haben, konnten wir gute Ausbeuten an rhombischen Tafeln oder Säulen erhalten, einzelne gaben uns fast ausschliesslich die Nadeln des Salzgemisches, welches durch Krystallisation allein fast nicht zu zerlegen war. Wenn man käufliches Xylidin nach der vor Jahren von A. W. Hofmann gegebenen Vorschrift²⁾ in Nitrat verwandelt, so erhält man neben dem, vergleichsweise schwer löslichen Nitrat des α -Amido-*m*-xylols, und zwar aus dessen Mutterlaugen, ein Xylidin, welches durch Ueberführung in Bromhydrat hauptsächlich die nadelförmigen Krystalle des oben erwähnten Salzgemisches liefert. Aber auch das für ganz rein gehaltene, zuerst auskrystallisirende Nitrat scheint nicht ganz rein zu sein, denn nach Ueberführung in Bromhydrat erhält man auch aus diesem neben grösseren Mengen rhombischer Tafeln oder Säulen immer noch Nadeln des beschriebenen Salzgemisches.

Das käufliche Xylidin scheint zum grössten Theil aus α -Amido-*m*-Xylol (1. 3. 4) zu bestehen und abgesehen von Homologen hauptsächlich noch Amido-*p*-xylol zu enthalten. Diese beiden Xylidine sind durch unsere, im Nachstehenden beschriebenen Versuche im käuflichen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 28.

²⁾ Diese Berichte IX, 1292.

Xylidin nachgewiesen und befinden wir uns in dieser Beziehung in vollkommener Uebereinstimmung mit E. Nölting, O. N. Witt und S. Forel, nach deren jüngster Mittheilung¹⁾, ausserdem auch bezüglich des Amido-*p*-xylols mit Nietzki²⁾.

Käufliches Xylidin wurde durch mehrmalige Destillation gereinigt, die zwischen 212 und 215° siedenden Antheile in Sulfate verwandelt und diese aus Wasser umkrystallisirt. Sämmtliche Krystallisationen führten wir dann einzeln durch Zersetzung mit Brombaryum in Bromhydrate über und erhielten aus allen Gemische der nadelförmigen und tafel- oder säulenförmigen Krystalle, welche schliesslich durch sorgfältiges Auslesen von einander getrennt wurden. Aus beiden Arten von Bromhydraten wurden durch Barythydrat die Basen in Freiheit gesetzt.

a-Amido-*m*-xylol [*a*-*m*-Xylidin], $C_6H_3^1CH_3^3CH_3^4NH_2$.

Dieses Xylidin siedet bei 211.5—212.5°; sein Bromhydrat bildet prachtvolle, wohlausgebildete, rhombische Tafeln oder Säulen [Krystallbeschreibung von Bertram³⁾], sein Chlorhydrat ziemlich schwer lösliche Blättchen oder Tafeln mit $\frac{1}{2}$ Molekül Krystalwasser, sein Sulfat fast würfelförmige Krystalle mit $4\frac{1}{2}$ Moleküle Krystalwasser, sein Oxalat lange, wohlausgebildete Säulchen. Die Acetverbindung krystallisirt aus verdünntem Weingeist in schönen Nadeln oder Säulen und schmilzt bei 129—130°; die Phtalylverbindung (durch Erhitzen des Xylidins mit Phtalsäureanhydrid erhalten) krystallisirt aus Weingeist, in welchem sie schwer löslich ist in glänzenden Prismen, welche bei 157—158° schmelzen.

Ueberführung des *a*-*m*-Xylidins in *m*-Xylol. Vermischte man die Base mit molekularen Mengen von Amylnitrit, so trat alsbald lebhafte Gasentwicklung und Erwärmung ein, die Masse wurde schliesslich rothbraun; hörte die Gasentwicklung auf, so war es nur nöthig, eine kurze Zeit gelinde zu erwärmen, um die Reaction zu Ende zu bringen. Die Reactionsmasse wurde hierauf mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und alsdann das ungelöst bleibende mit Wasserdampf abgetrieben. Das ölige Destillat wurde mit concentrirter Schwefelsäure eine kurze Zeit geschüttelt, zur Entfernung der Amylverbindungen, hierauf mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt. Es siedete zum grössten Theil bei 135—138°. Die bei dieser Temperatur im Destillationsgefäss zurückbleibende Masse wurde nicht weiter unter-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2664.

²⁾ Siehe dessen Mittheilung: Diese Berichte XIII, 470.

³⁾ Inauguraldissertation, Göttingen 1882, 19, auch Beibl. z. Ann. Phys. Chem. 1882, 779.

sucht; ihre Menge war gering und ihr Aussehen nicht zur Untersuchung einladend. Sie enthielt wohl, entsprechend den Beobachtungen von A. W. Hofmann¹⁾ u. a. den Amyläther des Xylenols. Die bei 135—138° überdestillierte Substanz hatte den Geruch nach Xylol, löste sich nicht in Wasser und nicht in Alkalien. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte sie reine Isophtalsäure, welche an ihrem charakteristischen Verhalten bei der Krystallisation aus heissem Wasser, an ihrem hohen Schmelzpunkt und ihrer Sublimirbarkeit erkannt wurde. Die Ausbeute an *m*-Xylol war bei diesen Versuchen nicht immer gleich gut. Einmal erhielten wir aus 20 g Xylidin 13 g *m*-Xylol (Siedp. 135—138°), bei anderen Versuchen jedoch nur 7—10 g.

a-Oxy-*m*-xylol [*a*-*m*-Xylenol], C₆H₃CH₃¹CH₃²OH.

20 g *a*-*m*-Xylidin wurden in 16 g Schwefelsäure, mit 300 g Wasser verdünnt, gelöst und hierzu 12 g Natriumnitrit in der Kälte gegeben; hierauf wurde Wasserdampf eingeleitet und das Reactionsproduct überdestillirt. Dasselbe bildete ein hellgelbes Oel, welches durch Ausschütteln des wässerigen Destillates mit Aether vollständig gewonnen wurde.

Nach dem Trocknen wurde es destillirt, wobei der grösste Theil bei 198—199° überging. Diese Menge betrug 13 g (also 62 pCt. der theoretischen Ausbeute); sie erstarrte in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche auch bei gewöhnlicher Temperatur fest blieb. Nach dem Abpressen der Krystalle wurde die Masse noch einmal destillirt, sie siedete jetzt bei 216.5° (Th. i. D.) und erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur zu schönen, nadelförmigen Krystallen, welche bei 27—28° schmolzen. Das Xylenol löst sich in Wasser nur wenig, seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schön blaue, jedoch nicht sehr intensive Färbung; dieselbe schlägt auf Zusatz von Alkohol in Grün um. Die alkoholische Lösung des Xylenols giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensiv grüne Färbung, welche beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser in ein blasses Blau übergeht. Es sind dieses die Farbenreactionen, welche O. Jacobsen²⁾ als für das »flüssige *m*-Xylenol« charakteristisch beschreibt, während er den Siedepunkt dieses flüssigen Xylenols bei 211.5° fand.

Aus dem oben geschilderten, mit keinem der bisher beschriebenen Xylenolen identischen Körper, dem wir auf Grund seiner Bildung aus *a*-*m*-Xylidin, sowie der weiter unten beschriebenen Versuche die oben

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1917.

²⁾ Diese Berichte XI, 24.

gegebene Formel zuerkennen, wurde durch Bromiren ein aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirendes, bei 69—70° schmelzendes Bromproduct und durch Acetyliren (mittelst Acetylchlorid) ein bei 218—220° siedendes, farbloses, flüssiges Acetylderivat dargestellt.

Oxydation des *a-m*-Xylenols¹⁾. 3 g des Xylenols wurden mit 10 g Kalihydrat in einem Silbertiegel so lange geschmolzen, bis die obenauf schwimmende Schicht (Xylenokalium) verschwunden war; die Masse wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt. Der ätherischen Lösung wurden durch Schütteln mit kohlensaurem Natrium die Säuren entzogen und letztere hierauf durch Schwefelsäure aus der alkalischen Flüssigkeit als weisser Niederschlag gefällt. Dieser Niederschlag wurde nach dem Auswaschen so lange mit Wasser gekocht, bezw. destillirt, bis eine Probe des Destillates mit Eisenchlorid keine violette Färbung mehr gab. Das wässrige Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und die dann zurückbleibende Säure aus Weingeist mehrmals umkrystallisirt. Dieselbe schmolz bei 148°, gab in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensive, blauviolette Färbung, war demnach *a-m*-Oxytoluylsäure, $C_6H_3\overset{1}{CH_3} \cdot C\overset{3}{OOH} \cdot \overset{4}{OH}$.

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure ging leider verloren.

Amido-*p*-xylol [*p*-Xylidin].

Die oben beschriebenen nadelförmigen Krystalle des aus käuflichem Xylidin dargestellten Bromhydrats sind, wie bereits angegeben, ein Gemisch und zwar wahrscheinlich nur der Salze eines *m*-Xylidins und des *p*-Xylidins, die daraus dargestellte Base giebt nämlich einerseits mit Amylnitrit ein Gemisch von *m*-Xylol und *p*-Xylol, andererseits bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure reichliche Mengen von Phloron [*p*-Xylochinon]. Die Ausbenten an Kohlenwasserstoffen, bezüglich deren Gewinnung wir auf das oben beim *a-m*-Xylidin Gesagte verweisen, waren stets sehr klein, doch erhielten wir durch Oxydation derselben mittelst Kaliumpermanganat eine nicht unzersetzt schmelzende Säure, welche theilweise in heissem Wasser löslich war; die wässrige Lösung schied beim Erkalten feine Nadeln aus. Wir sind geneigt, die durch Oxydation erhaltene Substanz für eine Mischung von Iso- und Terephtalsäure zu halten. Die uns zur Verfügung stehenden Mengen waren zu klein, um eine Trennung beider Säuren zu versuchen. Wenn somit dieser Versuch es nur wahrscheinlich macht, dass das als Ausgangsmaterial angewandte Xylidin eine Mischung von *m*- und *p*-Xylidin war, so ist die An-

¹⁾ Siehe auch O. Jacobsen, diese Berichte XI, 374.

wesenheit letzterer Base durch die reichliche Bildung von Xylochinon daraus sicher erwiesen. Das von uns erhaltene Xylochinon, sowie sein Hydroderivat stimmen in jeder Beziehung mit dem von Nietzki¹⁾ und von Carstanjen²⁾ unter diesen Namen beschriebenen Körpern überein. Im Nachfolgenden seien einige Abkömmlinge des Hydroxylochinons beschrieben.

Dibenzoylhydroxylochinon, $C_6H_2(CH_3)_2(OCOC_6H_5)_2$, entsteht leicht beim Uebergiessen von Hydroxylochinon mit Benzoylchlorid; vom unzersetzten Benzoylchlorid trennt man es durch kochendes Wasser, welches nur ersteres aufnimmt; schliesslich wird es aus Weingeist umkrystallisirt. Es bildet feine, weisse, stark glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 160° . Trägt man es in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52 ein, so löst es sich unter Erwärmung. Die erkaltende Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei, der mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt feine, gelbliche, bei $138-139^\circ$ schmelzende Nadelchen eines Nitroproductes giebt. Wird die Benzoylverbindung mit Brom übergossen, so entwickelt sich lebhaft Bromwasserstoff. Das Reactionsproduct, eine Bromverbindung, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadelchen vom Schmp. $145-146^\circ$. Das Diäthylhydroxylochinon, $C_6H_2(CH_3)_2(OC_2H_5)_2$, wurde beim Erwärmen von Hydroxylochinon (1 Molekül) mit Kalihydrat (2 Moleküle) und Aethylbromid (2 Moleküle) auf dem Wasserbade im geschlossenen Rohr leicht erhalten. Der Röhreninhalt war fest, wurde in Wasser gegossen und das ungelöst bleibende aus Weingeist umkrystallisirt. Der Aether bildet glänzende, weisse Blättchen mit Pfeffermünze ähnlichem Geruch und vom Schmelzpunkt $105-106^\circ$

Aus den Basen des nadelförmig krystallisirenden Bromhydrates haben wir durch Acetanhydrid eine Acetverbindung in sehr schönen Krystallen erhalten, welche bei 127° schmolz, jedoch noch nicht rein zu sein schien. Ihr Schmelzpunkt liess sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeiste wohl etwas in die Höhe rücken, die Substanz zeigte aber immer nicht das Verhalten völlig reiner Körper. Auch durch Zersetzung dieser Basen mit Natriumnitrit und Schwefelsäure konnten wir stets nur ein flüssiges, selbst in starker Kälte nicht erstarrendes Xylenol erhalten.

Als Resultat unserer Versuche können wir, obgleich dieselben noch nicht zum Abschluss gelangt sind, mit Bestimmtheit angeben, dass das käufliche Xylidin ausser dem bereits von A. W. Hofmann

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 23, 421.

sicher darin nachgewiesenen α -*m*-Xylidin (1. 3. 4) noch *p*-Xylidin enthält, dass die Acetverbindung des ersteren bei 129—130° schmilzt, nicht wie früher allgemein angegeben wurde bei 127°, dass ferner das diesem Xylidin entsprechende *m*-Xylenol nicht, wie O. Jacobsen mehrfach angegeben hatte, flüssig, sondern schön krystallisirbar ist und bei 27—28° schmilzt.

Zur Veröffentlichung dieser unserer noch unfertigen Untersuchungen sind wir durch die jüngsten Mittheilungen von E. Nöltling, O. N. Witt und S. Forel im 14. Hefte dieses Jahrganges veranlasst worden, welche letzteren durch unsere Veröffentlichung theils bestätigt, theils ergänzt werden. Wir beabsichtigen nunmehr nur noch die Untersuchung des neuen *m*-Xylenols fortzusetzen, sowie einige Abkömmlinge des Xylochinons näher zu studiren.

568. Ad. Claus und M. Knyrim: α -Naphthol- β -sulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November.)

Dass ausser der zuerst von Schäffer dargestellten, später von Claus und Oehler als α_1 - α_2 -Derivat bestimmten α -Naphtholsulfonsäure aus dem α -Naphthol noch eine andere Monosulfonsäure erhalten werden kann, ist von H. Baum vor einigen Jahren entdeckt worden. Nach dem von ihm eingereichten Patentgesuch, welches jedoch später wieder zurückgezogen wurde, also nicht weiter bekannt geworden ist, wird diese zweite Sulfonsäure des α -Naphthols dadurch erhalten, dass man die Sulfonirung in Eisessiglösung bei einer unterhalb 75° C. liegenden Temperatur ausführt. — Auf Anfrage von Hrn. Knyrim hat Hr. Baum auf eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes verzichtet, und so haben wir die eingehendere Untersuchung dieser neuen Säure, zumal sie in den Kreis einer Anzahl anderer Untersuchungen sehr gut passte, ausgeführt.

Bei dem Sulfoniren des α -Naphthols unter den genannten Versuchsbedingungen entstehen stets wenigstens 2 Sulfonsäuren, deren Trennung am einfachsten durch Darstellung der Barytsalze oder Bleisalze geschieht. Ob den bei der fractionirten Krystallisation in den Mutterlaugen verbleibenden, leicht löslichen Salzen nur die bekannte α -Naphthol- α -sulfonsäure zu Grunde liegt, oder ein Gemenge derselben