

## 617. Oscar Jacobsen: Zur Geschichte der Orthoxylydine.

(Eingegangen am 3. December.)

Durch eine Arbeit, deren Resultate ich für diese Berichte zusammenstellte, hat kürzlich einer meiner Schüler, Hr. Töhl, das zweite (benachbarte) Orthoxylydin kennen gelehrt.<sup>1)</sup> Gleichzeitig ist dasselbe Orthoxylydin auf anderem Wege von Nölting u. Forel<sup>2)</sup> dargestellt worden.

Im letzten Heft dieser Berichte kommt nun Hr. E. Wroblewsky<sup>3)</sup> zu dem Schlusse, dass er dieses Xylidin und sein Acetylderivat schon viel früher beschrieben habe. Er vermisst in der Töhl'schen Arbeit, also vermuthlich auch in derjenigen von Nölting u. Forel, die Erwähnung seiner angeblichen Priorität und glaubt, dass Töhl diese wohl aus dem Grunde nicht beachtete, weil Wroblewsky seinem Derivat eine »nicht ganz richtige« Formel (nämlich von den beiden überhaupt möglichen Orthoxylydinformeln nicht die richtige, sondern die andere) gegeben habe.

Der wirkliche Grund ergibt sich aus Folgendem.

Im Jahre 1879 erhielt Wroblewsky<sup>4) 5)</sup> aus einem mit Salpetersäure gereinigten Rohxylol neben dem gewöhnlichen Metaxylydin ein flüssiges Xylidin, welches er für ein Derivat des Orthoxylols, und zwar für das Orthoxylydin 1, 2, 4 erklärte. Ein solches Orthoxylydin zu vermuthen, lag nicht ganz fern, da ich zwei Jahre früher das Orthoxylol im Theeröl nachgewiesen und eine jetzt auch fabrikmässig benutzte Methode zu seiner Trennung, d. h. zu seiner Darstellung angegeben hatte.<sup>6)</sup>

Wroblewsky<sup>5)</sup> erkannte dies mit den Worten an: »Im Allgemeinen stimmen Jacobsen's Beobachtungen vollkommen mit den meinigen überein«, während in Wirklichkeit absolut keine Gelegenheit für meine Beobachtungen vorlag, mit denen von Wroblewsky im Allgemeinen oder im Besonderen übereinzustimmen oder nicht übereinzustimmen. Er stellte dann in der citirten Arbeit<sup>5)</sup> mehrfach den Beweis für die Constitution seines vermeintlichen Orthoxylydins in Aussicht (S. 92: »Weiter unten wird gezeigt werden, dass dasselbe aus Orthoxylol entstanden ist.« S. 98: »erwies sich als Derivat des Orthoxylols von der Structur 1, 2, 4, wie aus dem weiter unten

1) Diese Berichte XVIII, 2561.

2) Diese Berichte XVIII, 2668.

3) Diese Berichte XVIII, 2904.

4) Diese Berichte XII, 1226.

5) Ann. Chem. Pharm. 207, 91.

6) Diese Berichte X, 1010.

folgenden ersichtlich«) — blieb aber weiter unten diesen Beweis schuldig.

Später habe ich das aus dem Orthoxylyl bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure entstehende Nitroorthoxylyl und das entsprechende Orthoxylylidin kennen gelehrt, wobei ich selbstverständlich die früher von Wroblewsky gemachte Annahme erwähnen musste. Eine »Entgegnung« ist die darauf bezügliche, rein sachliche Mittheilung<sup>1)</sup> wohl nicht zu nennen, am allerwenigsten eine »heftige Entgegnung«<sup>2)</sup>; es müsste denn in der kurzen, buchstäblichen Citirung von Wroblewsky's eignen Worten eine Heftigkeit gesehen werden. Ebenso wenig habe ich mich über einen »Tadel« meiner Trennungsmethode beschwert, sondern mich begnügt, Wroblewsky's Ausdruck »eine einfachere und schnellere Trennungsmethode des Orthoxylyls« buchstäblich zu wiederholen.<sup>1)</sup>

Von einer Concurrenz meiner Methode zur wirklichen Darstellung des Orthoxylyls und des von Wroblewsky für ausführbar gehaltenen Verfahrens zur Abscheidung eines Orthoxylylderivats aus dem Theerxylyl kann ja der Natur der Sache nach nicht die Rede sein. Selbstverständlich würde letzteres »bequemer« sein.

Nachdem nunmehr auch das zweite Orthoxylylidin einerseits von Töhl, andererseits von Nölting u. Forel dargestellt worden ist, soll nach Wroblewsky die früher von ihm für das 1, 2, 4 Orthoxylylidin ausgegebene Verbindung mit diesem 1, 2, 3 Orthoxylylidin identisch sein.<sup>2)</sup>

Wroblewsky stösst sich nicht daran, dass er früher gerade durch die Voraussetzung, dass sein Xylidin dem Typus 1, 2, 4 angehören müsste, seine Annahme stützte, dass es sich überhaupt vom Orthoxylyl ableite. (Anm. 207, S. 101). Er glaubt, dass nun der »Widerspruch zwischen der Arbeit von Jacobsen« und der seinigen vollständig aufgeklärt sei.

Auch diese seine neue Annahme indess ist völlig unhaltbar.

Ich habe gezeigt, dass beim Nitriren des Orthoxylyls mit rauchender Salpetersäure wesentlich nur ein einziges, bei 29° schmelzendes Nitroorthoxylyl entsteht.<sup>1)</sup> Mein Product erstarrte freilich nicht direct bis zum letzten Tropfen, was ja bei einem so niedrig schmelzenden Körper, der durch geringe Spuren mit ihm mischbarer Flüssigkeiten am Erstarren gehindert wird, ganz selbstverständlich ist. Ich habe deshalb auch nicht etwa behauptet, dass durch Nitriren von Orthoxylyl nur ein einziges Nitroorthoxylyl erhalten werden könne, sondern wohlweislich gesagt: »Dieses Nitroorthoxylyl 1, 2, 4 ist das einzige, welches beim Nitriren des Orthoxylyls durch rauchende Salpetersäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 159.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2904.

in fassbarer Menge gebildet wird.«<sup>1)</sup> Die Arbeit von Nölting u. Forel<sup>2)</sup> hat dies bestätigt. Dass nebenher Spuren des zweiten Nitroorthoxylols entstehen, welches Nölting u. Forel durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure erhielten, dass also die auch von diesen Chemikern beobachtete kleine Menge flüssig bleibenden Oels aus dem flüssigen Nitroorthoxylol oder vielmehr aus einer Lösung des festen in dem flüssigen bestand, ist sehr wohl möglich.

Für Wroblewsky's Arbeit kommt dies gar nicht in Betracht.

Wroblewsky nitrierte nur mit rauchender Salpetersäure, was er nur deswegen hervorzuheben unterlässt, weil es bei seiner Arbeit selbstverständlich ist. Auf diesem Wege entsteht aber das zweite Nitroorthoxylol entweder überhaupt nicht oder nur in verschwindend geringer Menge.

Hätte Wroblewsky trotzdem fassbare Mengen davon erhalten, so wäre es selbst unter der Voraussetzung höchst flüchtigen Arbeitens absolut undenkbar, dass er das als wesentliches Product entstehende Nitroorthoxylol 1, 2, 4, beziehungsweise das entsprechende Orthoxylidin, übersehen haben könnte.

Schon aus diesem Grunde muss die Meinung Wroblewsky's, dass das Orthoxylidin 1, 2, 3 sich unbekannter Weise schon einmal unter seinen Händen befunden habe, als ein Irrthum bezeichnet werden.

Auch eine Vergleichung der angegebenen Eigenschaften zeigt übrigens, dass trotz des zufällig übereinstimmenden Schmelzpunktes des Acetylids die von Wroblewsky vermuthete Identität nicht vorliegt.

Am Schlusse seiner Ausführungen<sup>3)</sup> sagt Wroblewsky, dass die Angaben von Nölting und Forel »augenblicklich nicht ganz mit denjenigen von Jacobsen übereinstimmen.« Dieser Satz ist unverständlich. Wie jeder sich leicht überzeugen kann, besteht zwischen unseren Angaben auch nicht der leiseste Schein eines Widerspruches.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 159.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2668.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 2904.