Ueber ein aus krystallisirtem Xylol erhaltenes chlorhaltiges *) Xylidin;

von *Paul Jannasch*.

(Eingelaufen den 19. December 1874.)

Die in nachstehenden Zeilen beschriebenen Versuche bilden eine Fortsetzung zu einigen etwas früher in dieser Zeitschrift niedergelegten Angaben über reine Abkömmlinge des Paraxylols (diese Annalen **171**, 79). Dort gelang es mir, den Nachweis zu führen, daß bei der Einführung von einem Atom Brom in krystallisirtes Xylol nur eine, durch ihre physikalischen Eigenschaften leicht als einheitliches chemisches Individuum zu kennzeichnende Monobromverbindung entsteht. Noch galt es aber, den gleichen Nachweis auch bei Einführung der Nitro- und Sulfigruppe zu liefern, um so die Fragen über die Zugehörigkeit des krystallisirten Xylols zur Parareihe in immer engere Grenzen zu drängen und zu verweisen. Das Studium des Mononitroxylols im Zusammenhange mit dem des Monoamidoderivates kam zunächst an die Reihe. Bei der Reduction des ersteren vermittelt Zinn und Salzsäure machte ich die Entdeckung eines gechlorten krystallisirten Xylidins und lasse hierüber die näheren Angaben folgen.

Zum Ausgangsmaterial benutzte ich nur ein Paraxylol, welches in Eiswasser vollständig zu einem harten festen Krystallklumpen erstarrte und destillirt vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 136 bis 137° überging.

Bei der Darstellung von Mononitroxylol aus Paraxylol stiefs ich zuerst auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten; auch

*) Ich halte mich verpflichtet, hier nicht unerwähnt zu lassen, daß mir noch vor Abschluß meiner Arbeit bekannt wurde, daß Prof. Fittig schon vor längerer Zeit ebenfalls die Beobachtung gemacht hat, daß Nitroverbindungen mit Sn und HCl chlorhaltige Derivate geben.

das sorgfältigste Eintröpfeln des Kohlenwasserstoffs in gekühlte rauchende Salpetersäure führte nicht zum Ziele. Ich habe sowohl die Säure als auch das Paraxylo in verschiedenen Verhältnissen mit Eisessig verdünnt zur Anwendung kommen lassen; allein ich konnte mich bald überzeugen, daß dabei nicht viel gewonnen wird, denn schliesslich verwandelt man seine Nitrationsflüssigkeit in ein Oxydationsgemisch. Meinen Zweck erreichte ich, als ich eine berechnete Menge rauchender Salpetersäure direct in mit Eis gekühltes Xylol recht langsam eintröpfeln liess. Man hat hierbei nur die Vorsicht zu beachten, daß man zuerst mit Wasser von mittlerer Temperatur abkühlt, um dem Erstarren des reinen Xylols in Eiswasser vorzubeugen. Die Einwirkung der zugefügten Säure läßt man so lange vor sich gehen, bis eine in Wasser gegossene Probe sofort zu Boden sinkende und flüssig bleibende Oeltropfen abscheidet. Dieser Zeitpunkt muß ängstlich eingehalten werden, will man nicht, daß sich der Verbindung zu viel Dinitroxylol beimgengt. Die beste Ausbeute gab mir eine Menge von 50 Grm. Säure auf 20 Grm. Kohlenwasserstoff. Man gießt nun die Salpetersäurelösung in viel Wasser, schüttelt das niedergefallene Oel tüchtig und öfters damit aus und trennt es von der Hauptmenge desselben mittelst Scheidetrichters. Zur Befreiung von den der Mononitroverbindung mehr oder weniger beigemengten festen Dinitroverbindungen destillirt man sie zwei- oder dreimal im Dampfstrom. Man lasse den Wasserdampf so langsam wie möglich durch den die Nitroverbindung (in schwach alkalischem Wasser suspendirt) enthaltenden Kolben streichen, ohne diesen selbst zu erhitzen; man verhindert so am sichersten das Mithinüberreissen von fester Dinitroverbindung. Mononitroparaxylo ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt und bei 234 bis 237° destillirt.

0,2461 Grm. Substanz gaben 21 CC. N bei einem Barometerstande von 744,5 MM. und 22° C. = 0,02328 N.

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	—	—
H ₉	9	—	—
N	14	9,27	9,45
O ₂	32	—	—
C ₈ H ₉ NO ₂	151.		

Behufs Ueberführung der Nitrogruppe in die Amidogruppe wurde das Mononitroxylol mit Zinn und concentrirter Salzsäure gekocht bis zum Verschwinden der Oelschicht, darauf mit Wasser verdünnt durch Asbest filtrirt, die Lösung, welche häufig sehr schöne Blätter von salzsaurem Amidozinnsalz absetzt, zur Verjagung der Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, in Wasser wieder gelöst und alles vorhandene Zinn mit H₂S unter schwacher Erwärmung (50 bis 60°) des Kolbens gefällt. Das ziemlich stark eingeeengte Filtrat wurde übersättigt durch Zusatz von Sodakrystallen und die freige-wordene Base im Dampfstrom destillirt.

Man beobachte bei der Destillation die gelegentlich der Reindarstellung von Paranitroxylol vorgeschriebenen Vorsichts-maßregeln. Im Anfange der Destillation gehen ölige Tropfen über, sehr bald kann man aber bemerken, wie sich denselben feste Verbindung zugesellt; sie verlieren ihr klares, rundes Aussehen, ziehen sich mehr in die Länge, es setzen sich an ihren Rändern Krystalle an und schließßich erstarren sie voll-ständig zu einer festen Masse. In dem Momente, wo die Tropfen ein trübes Aeufßere zu zeigen anfangen, wechselt man die Vorlage; das nun folgende Destillat von Amidoxylol erstarrt bereits zu einem Krystallbrei; das letzte ganz feste Destillat fängt man zweckmäßig extra auf.

Ueberblickt man jetzt die ganze Reihe der sich darbieten-den Thatsachen, so war wohl kaum ein Schlufs natürlicher und berechtigter zugleich als der, daß in den beiden entstan-den Verbindungen, der Flüssigkeit und den Krystallen, zwei einander isomere Xylidine vorlägen. Und verschieden von

einander in der That erwiesen sich beide Basen. Die als erstes Destillat übergegangenen Oeltropfen erstarrten nicht, selbst nach tagelangem Verweilen derselben im Kolben, während die von allem Flüssigen nach Möglichkeit abgepressten Krystallblätter einen bei 80° liegenden Schmelzpunkt zeigten. Mit Salzsäure lieferte das Oel grofse Blätter, das schwefelsaure Salz schöne Tafelkrystalle, aber das salzsaure Salz der festen Base gab lange breite Spiefse, das schwefelsaure Salz seinerseits kurze feine Nadeln, weit schwerer in kaltem Wasser löslich, als die Blätteraggregate aus flüssiger Verbindung. Da sich beide Basen nahezu in gleichen Mengenverhältnissen gebildet hatten und sich die feste von der flüssigen durch ihre Eigenschaft, etwas schwieriger mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein, so leicht und vortheilhaft trennen und rein erhalten liefs, so wurde die Untersuchung der Salze der krystallisirten Verbindung zunächst in Angriff genommen.

Das zuerst aus krystallisirter Base durch Behandlung derselben mit überschüssiger Salzsäure dargestellte salzsaure Salz enthielt Krystallwasser. Leider scheiterte eine directe Wägung desselben an der Flüchtigkeit und leichten Zersetzlichkeit des Salzes beim Erhitzen bis auf 100° C. Zwei Chlorbestimmungen zufolge mußte die Gegenwart von vier Aequivalenten Krystallwasser angenommen werden. Die gröfsere Beständigkeit des schwefelsauren Salzes, ebenfalls mit Krystallwasser krystallisirend, ermöglichte eine Wasseraustreibung bei 150° . Danach berechneten sich zwei Aequivalente Krystallwasser, die Schwefelsäurebestimmung aber verlangte vier Aequivalente. Mithin mußten zwei Aequivalente als bei 150° nicht auszutreibendes, fester gebundenes Moleculwasser betrachtet werden; eine Annahme, deren Unwahrscheinlichkeit mich bewog, vor der Fortsetzung eines genaueren Studiums anderer neuer Salze eine Verbrennung der freien Base auszuführen. Da diese Zahlen lieferte, welche auf eine Verbindung von der Zusam-

mensetzung $C_8H_9NH_2$ bezogen in keiner Weise paßten, dergleichen die Reinheit meines Ausgangsmaterials, der Mononitroverbindung, eine gleichzeitige Entstehung irgendwie in Betracht zu ziehender Mengen von Diamido-, resp. Nitroamidoverbindungen ausschloß, so lag der Gedanke nahe, die freie Base außer ihrem Stickstoffgehalt auch noch auf die Gegenwart von Chlor zu prüfen. Die Reaction entsprach der Voraussetzung; die Base enthielt Chlor, und rechnete man jetzt nach dieser Entdeckung die analytischen Werthe um, so stellte es sich klar heraus, daß bei der Amidirung von Mononitroxylol mit Zinn und Salzsäure und nachheriger Destillation der freien Base aus der mit Soda übersättigten Lösung des zinnfreien salzsauren Salzes neben einer flüssigen Verbindung ein festes Xylidin sich bildete, welches ein Atom Chlor enthielt.

Das gechlorte Xylidin (Paraamidoxylol) ist eine krystallisirte, bei 92 bis 93° constant schmelzende Base von charakteristischem, dem Toluidin ähnlichem, unangenehmem, aber schwachem Geruch. In Aether, Alkohol und Benzol ungemain löslich, kaum in kaltem, in nicht unbeträchtlicher Menge dagegen in kochendem Wasser, woraus es in schönen glänzenden Blättern krystallisirt, die nach dem Abfiltriren und Trocknen eine Art Seidenblatt bilden. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und beim Erhitzen im heißen Dampfstrom zu matt gelblich gefärbten Tropfen zusammenschmelzend. Mit Säuren verbindet sich das gechlorte Xylidin leicht zu einer wohlcharakterisirten, durch schöne Krystallform ausgezeichneten Salzreihe; nur zeigen die Salze in Folge seiner schwach basischen Eigenschaften keine große Beständigkeit, so daß dieselben, im reinen Zustande mit Wasser erhitzt, den bei Weitem größten Theil der Base wieder abgeben; es können daher die Salzlösungen, will man starke Verluste vermeiden, nur in gut saurer Lösung auf dem Wasserbade concentrirt werden. Selbst beim bloßen Liegen der Salze an feuchter Luft scheint bereits

ein, wenn auch kaum in die Augen fallender Verlust an Base Hand in Hand zu gehen, zum Wenigsten riechen sämmtliche Salze danach. Dieser schwachen Affinität der Säure, womit sie der Amidogruppe anhaftet, ist es daher wohl zuzuschreiben, daß die Analysen der verschiedenen Salze an Genauigkeit nicht immer den Anforderungen entsprechen, welche man sonst an Verbindungen von so schönem äußerem Habitus zu stellen pflegt. Alle Salzlösungen sind mehr oder minder röthlich gefärbt, ähnlich einer Mangan- oder Didymlösung; ein schwacher Rosaschimmer, beständiger Natur, haftet auch den Salzen (mit Ausnahme des salpetersauren) selbst an; vom Krystallwasser befreit sind sie rein weiß. Ueber Schwefelsäure gelegt nehmen die Salze ebenfalls ein farbloses Aussehen an. Das schwefelsaure und besonders das oxalsaure Salz zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in kaltem säurehaltigem Wasser aus, das salpetersaure, salzsaure und essigsaure Salz ist leichter löslich.

Salzsaures Chlorxylidin, $C_8H_{10}NCl + 2H_2O$, krystallisirt aus freie Salzsäure enthaltender wässeriger Lösung in zolllangen, sich kreuzenden breiten Nadeln von röthlichem Glanz. Im Proberohr auf 100° erhitzt giebt es H_2O ab, schmilzt höher erhitzt und sublimirt ohne Rückstand. Erwärmt man das trockene Salz in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade einige Zeit, so lagert sich ein schneeweisses, wolliges, sehr charakteristisches Sublimat an den Gefäßswänden ab, welches sich leicht in H_2O wieder löst und mit Silberlösung Chlorreaction liefert. Das salzsaure Salz ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

I. 0,3049 Grm. gaben 0,1949 AgCl = 0,0482 Cl = 15,80 pC.

II. 0,3582 Grm. gaben 0,2279 AgCl = 0,0563 Cl = 15,71 pC.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
$C_8H_{10}NCl \begin{cases} H, 2H_2O \\ Cl \end{cases}$	192,5	—	—	—
	35,5	15,57	15,80	15,71.
	228,0.			

Schwefelsaures Chlorxylidin, $(C_8H_{10}ClN)_2H_2SO_4$, krystallisiert aus heifser Lösung beim Erkalten in kleinen zarten Nadeln von schwach rosarothem Schimmer. Dasselbe ist viel schwerer löslich, als das salzsaure Salz und giebt deshalb im Verein mit dem oxalsauren Salz das beste Mittel zur Reindarstellung der Base durch Umkrystallisation an die Hand. Ein Gramm Salz krystallisiert aus einer Flüssigkeitsmenge von nahezu einem Liter (auf die Lösung 3 bis 5 Grm. concentrirter SO_4H_2 gerechnet) der Hauptmenge nach wieder heraus.

I. 0,2717 Grm. Salz gaben 0,0229 H_2O bei $150^\circ = 8,42$ pC. H_2O .

	Berechnet	Gefunden
$(C_8H_{10}NCl)_2H_2SO_4 + 2H_2O$	8,08	8,42.

0,2717 Grm. (Trockensubstanz = 0,2488) gaben 0,1462 $BaSO_4 = 0,02007 S = 0,05019 SO_3$.

Berechnet: $(C_8H_{10}NCl)_2H_2SO_4 = 7,82$ pC. S, resp. 19,56 pC. SO_3 .

Gefunden: 8,06 pC. S, resp. 20,17 pC. SO_3 .

II. 0,2831 Grm. gaben 0,1513 $BaSO_4 = 0,02077 S = 0,05194 SO_3$.

Berechnet: $(C_8H_{10}NCl)_2H_2SO_4 + 2H_2O = 7,19$ pC. S, resp. 17,97 pC. SO_3 .

Gefunden: 7,33 pC. S, resp. 18,60 pC. SO_3 .

Von mehrmals umkrystallisirtem schwefelsaurem Salz wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt.

0,2735 Grm. $(C_8H_{10}NCl)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ gaben mit Aetzkalk geglüht 0,1727 $AgCl = 0,0427 Cl$, entsprechend 15,33 pC. Cl.
Die Formel verlangt 15,95 pC. Chlor.

Von der aus reinem schwefelsaurem Salz ausgeschiedenen, bei $92,5^\circ C$. schmelzenden Base wurde eine Verbrennung gemacht, die folgende Resultate lieferte.

0,2576 Grm. gaben 0,5783 CO_2 , entsprechend 0,15771 C, und 0,1556 H_2O , entsprechend 0,01728 H.

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	61,73	61,22
H ₁₀	10	6,43	6,70
N	14	—	—
Cl	35,5	—	—
	<hr/> 155,5.		

Oxalsaures Chlorxylidin, $(C_8H_{10}NCl)_2$ $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, ist noch

schwerer löslich, als das schwefelsaure Salz und krystallisirt aus kochend heiss gesättigter Lösung in gut ausgebildeten, schwach rosa gefärbten rhombischen Tafeln, welche sich durch An- und Uebereinanderlagerung zu langen, sehr symmetrisch geformten Zackenspießen und dichteren Conglomeraten zusammenfügen. Aus den stark eingedampften Mutterlaugen schossen zarte Nadeln von einem krystallisirte Base und Oxalsäure enthaltendem Salz an; ihre Menge genügte mir aber nicht zur Feststellung einer Formel durch die Analyse.

0,3148 Grm. Substanz lieferten 0,1041 $CaSO_4 = 0,03061$ Ca, entsprechend 0,6887 $C_2H_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden
$(C_8H_{10}NCl)_2$ $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	22,44	21,87.

Das essigsaure Salz krystallisirt in langen dünnen Nadeln.

Am schönsten krystallisirt wohl das salpetersaure Salz. Es sind grofse, wenn langsam krystallisirt klar wie Rhomboëder (Krystallform wahrscheinlich monoklin) aussehende Tafelkrystalle. Rasch auskrystallisirt erscheinen sie weifs und undurchsichtig, in eigener Art unter einander verschobene Aggregate bildend. Scheidet sich das Salz aus concentrirter Lösung plötzlich aus, so stellt es ein Haufwerk zerrissener Spiefse dar. Seine Löslichkeitsverhältnisse kommen annähernd denen des salzsauren Salzes gleich.

Die Analyse dieses sowie des essigsauren Salzes mußte ich mir leider bis zur Darstellung gröfserer Mengen gechlorter Base versagen.

Bestimmte Antworten und Aufschlüsse über die Constitution der beschriebenen Base dürften wohl so lange als voreilig und ungewifs gelten und gehalten werden, so lange keine Entchlорungsversuche vorliegen. Trat Chlor (resp. Salz-

säure) in die NH_2 -Gruppe ein, so wird es ohne Zweifel mit Leichtigkeit durch fortgesetzte Behandlung der freien Base mit Natriumamalgam zu entfernen sein. Zu Gunsten einer derartigen Annahme sprechen nicht ohne Grund einige wiederholt vergebliche Bemühungen, durch Erhitzen der Base mit Eisessig zu einer Acetverbindung zu gelangen; ein Verfahren, welches doch sonst bei den Monoamidoderivaten der Benzolkohlenwasserstoffe auf keinerlei Schwierigkeiten zu stoßen pflegt. Hier wird der Versuch also noch einmal mit Chloracetyl wiederholt werden müssen.

Nicht minder wichtig für die Aufstellung und Begründung einer Constitutionsformel stellt sich weiter die Frage: welcher von den zum Zweck der Darstellung von Xylidin angewandten Operationen verdankt die Base ihren Chlorgehalt; war das salzsaure Zinnsalz schon gechlort, oder übernahm und repräsentirt das salzsaure Salz der vom Zinn befreiten Base den Träger und Vermittler der Reaction und wie verhält sich Mononitroparaxylol anderen Reductionsmitteln und Wasserstoffquellen gegenüber?

Das Alles sind Fragen, deren Lösung noch dem Experiment anheimfällt; und dazu bedarf es zunächst eines ausgiebigeren Untersuchungsmaterials, zu dessen Beschaffung ich bereits die nöthigen Vorarbeiten in Angriff genommen habe.

Göttingen im December 1874.