

**576. E. Nölting und B. Pick: Ueber das benachbarte Metaxylydin und seine Identität mit dem Wroblewsky'schen Orthoxylydin.**

(Eingegangen am 1. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor einigen Jahren wurde von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Forel<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass beim Nitriren von Metaxylyl mittelst Salpeterschwefelsäure neben dem  $\alpha$ -Nitrometaxylyl auch in kleiner Menge die benachbarte Nitroverbindung gebildet wird. Es folgt hieraus, dass das benachbarte Metaxylydin im technischen Xylidin enthalten sein muss, obgleich es darin bis jetzt noch nicht nachgewiesen war. Da die Darstellung dieser Base nach dem Verfahren von Grevingk<sup>2)</sup>, oder Nölting und Forel und mehr noch demjenigen ihres Entdeckers, Schmitz<sup>3)</sup>, eine ziemlich umständliche ist, haben wir uns bemüht, dieselbe aus dem technischen Xylidin zu isoliren, was uns auch ohne grosse Mühe gelungen ist. Man hat nur die Eigenschaften dieser Base im Auge zu behalten, so bietet sich der einzuschlagende Weg von selbst. Das Sulfat derselben ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, und die Acetylverbindung, die bedeutend höher als diejenigen der anderen Xylidine schmilzt (176.5°), wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder 25procentiger Schwefelsäure nicht angegriffen, während die anderen Acetylxylydine unter diesen Bedingungen leicht verseift werden.

Man braucht also nur technisches Xylidin in das Sulfat überzuführen, krystallisiren zu lassen, und aus den Mutterlaugen der letzten Krystallisation die Base in Freiheit zu setzen. Man fractionirt dieselbe und führt den von 212—216° siedenden Antheil mittelst Essigsäureanhydrid in Acetverbindung über. Durch fractionirte Krystallisation des so erhaltenen Gemisches gelang es uns nicht, das *v*-Metacetyllylid in reinem Zustande darzustellen, man erhält es jedoch leicht, wenn man die rohe Acetverbindung mit dem vierfachen Gewicht 25procentiger Schwefelsäure einige Stunden am Rückflusskühler kocht, wobei die anderen Acetylxylydine verseift werden. Beim Erkalten krystallisirt das *v*-Metacetyllylid zum grossen Theile aus, der Rest kann aus den Mutterlaugen, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. Zur vollkommenen Reinigung wird es am Einfachsten aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält es so in weissen, bei 176° schmelzenden Nadeln mit allen von Nölting und Forel beschriebenen Eigenschaften. Die Verseifung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2675.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2430.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 193, 179.

wurde früher mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 150° vorgenommen; wir haben jetzt gefunden, dass sie sich auch durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler mit etwa dem dreifachen Gewichte 70—75 procentiger Schwefelsäure auf 200° bewerkstelligen lässt.

Eine Verbrennung der Acetverbindung ergab die richtigen Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$	Gefunden
C	73.62	73.92 pCt.
H	7.97	7.77 »
N	8.6	8.7 »

Da die Salze des *v*-Metaxylidins bisher nur wenig untersucht worden sind, haben wir einige derselben dargestellt.

Das Chlorhydrat,  $C_8H_9NH_2HCl + \frac{1}{2}H_2O$ , bildet weisse Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Bei 18° lösen 100 Theile Wasser ca. 9.7 Theile Salz.

	Berechnet für $C_8H_9NH_2HCl + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
HCl	21.9	21.6 22.1 pCt.

Bei längerem Stehen im Schwefelsäureexsiccator scheint Xylidin zu entweichen, denn nach einigen Wochen enthielt das Salz 25.2 und 25.0 pCt. HCl.

Schmitz fand kein Krystallwasser.

Das Nitrat  $C_8H_9NH_2HNO_3$  bildet ebenfalls schöne, weisse Nadeln, die beträchtlich schwerer löslich sind; 100 Theile Wasser lösen nur 2.2 Theile Salz.

	Ber. für $C_8H_9NH_2HNO_3$	Gefunden
HNO <sub>3</sub>	34.24	34.3 pCt.

Das normale Sulfat  $(C_8H_9NH_2)_2H_2SO_4$  bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln, die beim Eindampfen ihrer Lösung sich in das saure Sulfat unter Abgabe von Xylidin verwandeln.

Die Analyse eines aus Xylidin mit der theoretischen Menge Schwefelsäure dargestellten Salzes, welches an der Luft getrocknet war, ergab einen etwas zu hohen Säuregehalt.

	Ber. für $(C_8H_9NH_2)_2H_2SO_4$	Gefunden
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28.8	29.9 30.5 pCt.

Beim Eindampfen der Mutterlaugen entwich Xylidin und es resultirte ein ausserordentlich leicht lösliches Salz, dessen Analyse auf ein saures Sulfat mit zwei und ein halb Molekülen Krystallwasser stimmte.

	Ber. für $C_8H_9NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	37.12	36.75 pCt.

Eine Probe, die nach vierwöchentlichem Liegen auf Fliesspapier an der Luft analysirt wurde, erwies sich als wasserfrei.

Ber. für $C_8H_9NH_2H_2SO_4$	Gefunden
$H_2SO_4$ 44.7	44.5 pCt.

100 Theile Wasser lösen über 60 Theile dieses Salzes.

Zur Darstellung des *v*-Metaxylidins haben wir noch einen anderen Weg gefunden, der ebenfalls gute Resultate liefert. Während alle übrigen Xylidine sich durch Eisessig leicht acetyliren lassen, wird das *v*-Metaxyloidin von demselben nur wenig angegriffen. Erhitzt man die oben erwähnte, aus den Mutterlaugen des technischen Xylidins abgesehiedene Base, während 24 Stunden mit dem gleichen Gewicht Eisessig und destillirt sodann, so enthält der unter  $300^0$  siedende Antheil beträchtliche Mengen *o*-Metaxyloidin.

Durch Wiederholen dieser Operation kann man ein noch reicheres Product erhalten, jedoch ist dies nicht zu empfehlen, da es immerhin noch nicht rein ist und ein Theil des *v*-Metaxylidins sich acetylirt. Die bei der ersten Acetylirung unangegriffene Base wird mit Acetanhydrid und sodann mit 25 procentiger Schwefelsäure behandelt und die bei  $176^0$  schmelzende Acetverbindung wie früher erhalten.

Bei Verarbeitung grösserer Mengen Xylidin ist diese Methode vorzuziehen, da man von dem kostspieligen Essigsäureanhydrid viel weniger braucht. In der über  $300^0$  siedenden Acetverbindung ist eine kleine Menge des bei  $176^0$  schmelzenden Derivates enthalten, welches man durch Verseifen der Isomeren mit 25 procentiger Schwefelsäure erhalten kann.

Vor einigen Jahren hat Wroblewsky<sup>1)</sup> in gleicher Weise ein Xylidin erhalten, welches er zuerst als  $\alpha$ -, dann als *v*-Orthoxyloidin ansprach. Seinen Eigenschaften nach ist es aber weder das eine noch das andere, sondern, wie sich aus dem viel zu niedrigen Schmelzpunkt der Acetverbindung ergibt ( $131^0$ ), unreines *v*-Metaxyloidin. Die von Wroblewsky dargestellten Salze scheinen rein gewesen zu sein, wenigstens ist die Uebereinstimmung mit den Salzen des *v*-Metaxylidins eine vollkommene. Dass der Schmelzpunkt der Acetverbindung so viel niedriger gefunden wurde, kann nicht befremden, denn Gemische der Acetylidine schmelzen weit tiefer als die reinen Substanzen. Die Angaben von Wroblewsky über das sogenannte Orthoxyloidin finden sich in der neuen Ausgabe von Beilstein's Handbuch nicht mehr, jedoch sind sie noch in die zweite Auflage von Schultz's »Chemie des Steinkohlentheers« übergegangen. Die dort Band I, S. 334—335, über *v*-Orthoxyloidin gemachten Angaben, die sich theils

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 97. Vergl. auch diese Berichte XVIII, 2904, 3166 und XIX, 235.

auf die Arbeiten von Thöl, sowie Nölting und Forel, theils auf diejenigen von Wroblewsky beziehen, sind den in dieser Notiz niedergelegten Thatsachen gemäss zu modificiren.

Wir haben noch einige Salze der beiden Orthoxylidine analysirt und die Löslichkeit derselben bestimmt. Folgende Tabelle enthält unsere Beobachtungen darüber. Ein Blick auf dieselbe macht unsere Ansicht über das Wroblewsky'sche Xylidin zweifellos. Wroblewsky giebt nicht an, wie er nitriert habe, wahrscheinlich wird er mit rauchender Salpetersäure gearbeitet haben. Wir überzeugten uns durch einen Versuch, dass auch unter diesen Bedingungen neben dem asymmetrischen das benachbarte Nitrometaxylyl in kleiner Menge entsteht.

#### Eigenschaften und Löslichkeit einiger Xylidinsalze.

	<i>v</i> -Orthoxylydin	<i>as</i> -Orthoxylydin	<i>v</i> -Metaxylydin	Wroblewsky's sogenanntes Orthoxylydin
Chlorhydrat	+ 1 H <sub>2</sub> O	+ 1 H <sub>2</sub> O	+ 1/2 H <sub>2</sub> O Nadeln	+ 1/2 H <sub>2</sub> O
Löslichkeit in 100 H <sub>2</sub> O bei 18°	11.2	sehr leicht löslich	9.2	sehr leicht löslich
Nitrat	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei
Löslichkeit in 100 H <sub>2</sub> O bei 18°	6.6	4	2.2	2.7
Normales Sulfat	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei	nicht dargestellt
Löslichkeit in 100 H <sub>2</sub> O bei 18°	1.4	5.6	sehr leicht löslich	—
Saures Sulfat	Bildet sich unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht		+ 2 1/2 H <sub>2</sub> O	+ 2 1/2 H <sub>2</sub> O
Löslichkeit in 100 H <sub>2</sub> O bei 18°	—	—	6.2	sehr leicht löslich

Das benachbarte Metaxylydin unterscheidet sich von allen seinen Isomeren durch die grosse Löslichkeit seines Sulfates, die Schwierigkeit, mit der es acetyliert wird, den hohen Schmelzpunkt und die schwere Verseifbarkeit seiner Acetverbindung.

Im technischen Xylidin ist es nur in kleiner Menge enthalten, so dass man zur Reindarstellung von grösseren Quantitäten Material aus-

gehen muss. Die Proportion des *v*-Metanitroxyls, welche man bei der Nitrirung des Metaxylois erhält, dürfte wahrscheinlich von den Bedingungen der letzteren abhängen (Temperatur, Concentration der Säuren, Verhältniss zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure). In allen von uns untersuchten Fällen war sie immer gering<sup>1)</sup>.

Das Xylenol<sup>2)</sup> aus dem *v*-Metaxyloidin in bekannter Weise dargestellt, bildet weisse Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich sind und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft leicht verflüchtigen. Es schmilzt bei ca. 48°; nach dem Sublimiren bei 49°. Seine Analyse ergab die richtigen Zahlen.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> (OH)	Gefunden
C	78.69	78.83 pCt.
H	8.09	8.2 »

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

### 577. E. Nölting: Ueber die Sulfosäure des Phenylcarbaminsäuremethylesters.

(Eingegangen am 1. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

W. Hentschel<sup>3)</sup> hat durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenylcarbaminsäuremethyläther,  $\text{CO} \begin{cases} \text{N} < \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$ , eine Verbindung der Formel C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NSO<sub>5</sub> erhalten, die er für Amidosulfobenzoësäuremethyläther, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  $\begin{cases} \text{COOCH}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$  hielt, und deren Verhalten er eingehender studirt hat. Später<sup>4)</sup> kommt Hr. Hentschel zu der Ansicht, dass diese Verbindung wohl doch nur die Sulfosäure des Phenylcarbaminsäuremethyläthers, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$ , sein möge, ohne sich indessen bestimmt darüber auszusprechen. Einige

<sup>1)</sup> Die Bildung des symmetrischen Nitrometaxylois beim Nitriren des Metaxylois nachzuweisen, ist mir immer noch nicht gelungen. Es würde interessant sein, zu erfahren, ob andere Fachgenossen dasselbe aufgefunden haben.

<sup>2)</sup> Vergl. Jacobsen, Ueber sonstige Bildungsweise des *v*-Metaxylenols, diese Berichte XXI, 2828.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 977.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F., XXXIV, 423.