

der Aconitsäure auftretenden Producte in genauere Untersuchung gezogen waren und das Verhalten des Dibrombenzylacetessigesters und des Dibromchloracetessigesters ebenfalls aufgeklärt war. Da aber das eben erschienene Heft des Chem. Centralblattes (70 (1899, I), 781) eine dasselbe Thema behandelnde Mittheilung von W. Ssemenoff zur Kenntniss bringt, so bin ich gezwungen, die noch unvollständigen Resultate zu veröffentlichen.

145. M. Busch: Ueber das *v*-Metaxylidin.

[Mitteilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung: »Ueber *v*-substituierte Alkylaniline« hat P. Friedländer¹⁾ eine Reihe interessanter Beobachtungen über den sterischen Einfluss orthosubstituierender Gruppen bei Aminbasen zur Kenntniss gebracht und u. A. das in dieser Hin-

sicht zunächst in Betracht kommende *v*-*m*-Xylidin, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$,

eingehender studirt. Den dort mitgetheilten Versuchen über diese Base seien hierdurch einige weitere angefügt, die ich vor einiger Zeit unternommen habe, theils von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend wie Friedländer, theils aus anderen Gründen gelegentlich einer demnächst erscheinenden Arbeit.

Zur Darstellung der Base aus dem technischen Xylidin bediente ich mich des folgenden Verfahrens.

Nach Abscheidung des 1.2.4-Xylidins (mittels des Acetats) wird das *v*-*m*-Xylidin von den Isomeren auf Grund der Leichtlöslichkeit seines Sulfats getrennt. Zu dem Zweck wurden die Rückstände vom 1.2.4-Derivat mit der entsprechenden Menge einer ca. 15-prozentigen Schwefelsäure versetzt, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, den man durch Abpressen oder Schleudern von der Mutterlauge trennt; aus letzterer wird dann durch Alkali ein an *v*-*m*-Xylidin reiches Basengemenge²⁾ abgeschieden. Aus diesem Product lässt sich nun nach L. Limpach³⁾ das gesuchte Isomere in relativ einfacher Weise mit Hülfe der Formylverbindung isoliren. Die Formylirung

¹⁾ Monatsh. für Chem. Bd. 19, 627.

²⁾ Die Akt.-Ges. für Anilin-Fabrication zu Berlin hatte die Güte, mir derartig verarbeitete Rückstände zur Verfügung zu stellen, wofür ich auch bei dieser Gelegenheit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

³⁾ Gütige Privatmittheilung von Hrn. Dr. L. Limpach, hier selbst.

geht ausserordentlich leicht von Statten, es genügt dazu eine 50-prozentige Ameisensäure; man erhitzt die Rückstände (100 g) ca. $\frac{1}{2}$ Std. lang mit der Säure (120 g) zum starken Sieden und lässt die Flüssigkeit dann einige Zeit an einem kühlen Ort stehen. Dabei scheidet sich das *v-m*-Formylxylidin in feinen, verfilzten Nadeln ab, während die Isomeren ölig bleiben. Das Product lässt sich von dem anhaftenden Oel ohne Schwierigkeit durch Absaugen trennen und ist nach einmaligem Umkristallisiren aus Alkohol vollkommen rein. Ausbeute: 18 pCt. vom Gewicht der angewandten Rückstände. Das abgesaugte Oel liefert nach längerem Stehen eine zweite Krystallisation, die weitere 5 pCt. beträgt. — Das Formylxylidin krystallisiert aus Alkohol, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, in weissen, seiden-glänzenden Nadeln, die bei $164-165^{\circ}$ schmelzen. Auffallend ist, dass die Benzoylverbindung nach Friedländer bei fast derselben Temperatur schmilzt; ich habe den Schmelzpunkt dieses Derivats bei einem zweimal aus Alkohol umkristallisierten Präparat selbst noch etwas niedriger, bei $159-160^{\circ}$ gefunden.

$C_9H_{11}NO$. Ber. N 9.40. Gef. N 9.63.

Zur Verseifung wird die Formylverbindung 8 Stunden mit alkoholischem Kali gekocht, mit Aether aufgenommen und fractionirt. Die Base ging constant zwischen $211-212^{\circ}$ (bei 735 mm B., Therm. i. D.) als fast wasserhelles Oel über, das sich nach längerer Zeit am Licht schwach bräunlich färbt. — Den Schmelzpunkt der Acetylverbindung fand ich in Uebereinstimmung mit Nöltung und Pick¹⁾ bei $176-177^{\circ}$.

Im Nachfolgenden sind einige Derivate des *v-m*-Xylidins beschrieben, die alle in normaler Weise gewonnen werden konnten. Was den Einfluss der orthoständigen Methylgruppen auf den Ersatz der Aminowasserstoffatome anbetrifft, so machte sich ein solcher bei den folgenden Versuchen zwar qualitativ und quantitativ nicht geltend, jedoch kam er in Bezug auf den zeitlichen Verlauf der Reaction in einigen Fällen zum Ausdruck.

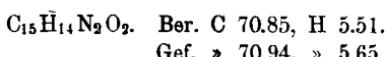
v-m-Benzylidenxylidin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_8H_9$. Benzaldehyd wirkt auf *v-m*-Xylidin bereits in der Kälte ein, jedoch lässt sich nicht erkennen, dass die Reaction entschieden träger verläuft, als bei den analogen Basen der Benzolreihe. Während bei Anilin, *p*-Toluidin, *p*-Anisidin, dem technischen Xylidin die Einwirkung des Aldehyds fast momentan unter Abscheidung von Wasser erfolgt, — der Beginn der Reaction lässt sich sofort an der auftretenden Trübung erkennen — macht sich beim *v-m*-Xylidin der Eintritt der Condensation erst nach Verlauf von 6-7 Minuten bemerkbar. Interessant ist, dass auch bei Gegenwart einer orthoständigen Gruppe, wie beim *o*-Toluidin

¹⁾ Diese Berichte 21, 3150.

und *o*-Anisidin, eine — wenn auch geringe — Verlangsamung der Einwirkung erkennbar ist, indem bei *o*-Toluidin nahezu eine Minute, beim *o*-Anisidin $\frac{1}{2}$ Minute verstreicht, bis der Process eingeleitet wird. Auch in der Naphtalinreihe lassen sich ähnliche Unterschiede beobachten: β -Naphthylamin reagirt innerhalb weniger Augenblicke, α -Naphthylamin nach ca. $\frac{3}{4}$ Minuten.

Das *v-m*-Benzylidenxylidin ist ein dickflüssiges, gelbes Oel, das gleich den analogen Verbindungen unter dem Einfluss von Mineralsäuren leicht in seine Componenten gespalten wird. Das

m-Nitrobenzylidenxylidin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wurde aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, in würfelartigen, gelben Krystallen gewonnen, die bei 105^0 schmolzen.



Die Bildung der Benzylidenverbindung wird auch nicht verhindert, wenn der Aldehyd ebenfalls einen Orthosubstituenten enthält, jedoch ist in diesem Falle der Eintritt des Aldehydrestes in die Aminogruppe erheblich erschwert. Bei Anwendung von Salicylaldehyd macht sich erst nach $\frac{3}{4}$ Std. die Wasserabspaltung durch eine leichte Trübung bemerkbar; dieser Aldehyd reagirt auch mit Anilin weniger energisch als Benzaldehyd, hier vergeht nahezu eine Minute bis zum Eintritt der Condensation. Es sollen übrigens diese Verhältnisse noch eingehender studirt werden.

Das *o*-Oxybenzylidenxylidin bildet ein intensiv gelbes, nicht erstarrendes Oel; das *o*-Nitrobenzylidenxylidin wurde als ein rothbraunes, dickflüssiges Product erhalten, aus dem man durch Lösen in Aethergasolin nach längerer Zeit eine geringe Menge rothbrauner Krystalle gewann.

o-Nitrobenzyl-*v-m*-xylidin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CH}_2} \cdot \overset{2}{\text{NH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die Synthese dieser Verbindung ist vor längerer Zeit im Anschluss an meine früheren Untersuchungen¹⁾ über den sterischen Einfluss ortho-substituierender Gruppen ausgeführt worden. Die Base wurde mit der äquimolekularen Menge *o*-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung unter Zusatz der $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge entwässerter Soda 6 Std. am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; nach dieser Zeit war sämmtliches Nitrobenzylchlorid umgesetzt. Alsdann brachte man das ausgeschiedene Chlornatrium und die überschüssige Soda durch Wasser in Lösung, wobei zugleich das Reactionsproduct als rothes Oel ausfiel, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Die Verbindung wurde deshalb in Form des Chlorhydrats isolirt, das aus der absolut alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 52, 373; 53, 414 und 55, 356.

in derben, farblosen Krystallen zur Ausscheidung kam. Das Salz wird gleich den analogen Verbindungen durch Wasser zerlegt.

$C_{15}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$. Ber. N 9.57, Cl 12.13.

Gef. » 9.68, » 11.92.

Dixylylthioharnstoff, $CS(NH \cdot C_8H_9)_2$. Bei der Darstellung dieses Harnstoffs macht sich der reactionshemmende Einfluss der beiden orthoständigen Methylgruppen in charakteristischer Weise bemerkbar. Während bekanntlich bei Anilin 12-stündigtes Sieden mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol hinreicht, um sämmtliche Base in den Thioharnstoff überzuführen, waren hier bei derselben Zeitdauer erst 30 pCt., nach 24 Std. 70 pCt. der theoretisch erforderlichen Ausbeute an Harnstoff gebildet, und selbst nach 30 Std. war die Umwandlung des Xyldins noch nicht vollendet. Da sich in der Literatur, soviel ich absehe, keine Angaben über die Zeitdauer der vorliegenden Reaction bei anderen Homologen des Anilins finden¹⁾), so scheinen ähnliche Abweichungen dort nicht beobachtet worden zu sein, immerhin sollen darauf hinzielende Versuche noch angestellt werden²⁾.

Der Dixylylharnstoff krystallisiert aus Alkokol, von dem er sehr schwer aufgenommen wird, in wasserhellen Prismen, die bei 231° schmelzen.

$C_{17}H_{20}N_2S$. Ber. N 9.85. Gef. N 9.78.

v-m-Xylylsenföl, $C_8H_9 \cdot N:CS$. Beim Versuch, den Thioharnstoff durch Salzsäure zu spalten, zeigte sich, dass unter dieser Bedingung nicht eine Spur Senföl entstand, eine Thatsache, die vielleicht ebenfalls zur Constitution des vorliegenden Xyldinderivats in Beziehung gebracht werden muss, die jedoch auch wiederholt bei anderen Thioharnstoffen constatirt worden ist und bekanntlich A. W. Hofmann³⁾ veranlasst hat, bei der Senföl-Darstellung die Salzsäure durch Phosphorsäure zu ersetzen. Mit Hülfe der letztgenannten Säure lässt sich auch hier die fragliche Spaltung glatt durchführen. Das Xylylsenföl geht als dickflüssiges, wasserhelles Oel über, das bald blättrig kry stallinisch erstarrt; es schmilzt wieder bei Handtemperatur. Gegen Aminbasen und Hydrazine zeigt es ein normales Verhalten.

v-m-Xylylphenylthioharnstoff, $C_8H_9 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Xylylsenföl und Anilin, schiesst aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln an, ist sehr schwer löslich in genanntem Lösungsmittel leichter in siedendem Eisessig. Schmp. 204°.

$C_{15}H_{16}N_2S$. Ber. N 10.93. Gef. N 10.90.

¹⁾ Nur Weith und Landolt (diese Berichte 8, 718) führen bei der Darstellung des Thioharnstoffs aus Metatoluidin ohne weiteren Commentar an »durch mehrtägiges Erhitzen«.

²⁾ Gelegentliche Versuche haben übrigens bereits gezeigt, dass z. B. bei orthoständigem Brom das eintretende Thiocarbonyl ganz erheblichen Widerstand findet.

³⁾ Diese Berichte 15, 985.

1-Phenyl-4-xylylthiosemicarbazid, $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_8H_9$, aus Xylylsenföl und Phenylhydrazin. Derbe, farblose Krystalle, die sehr schwer von Alkohol, leichter von Eisessig aufgenommen werden. Der Körper schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

$C_{15}H_{17}N_3S$. Ber. N 15.49. Gef. N 15.46.

v-m-Xylylhydrazin. Die Darstellung des Hydrazins wurde sowohl aus dem Diazochlorid mit Zinnchlorür als durch Reduction des diazoxylo sulfosäuren Natriums mit Zinkstaub und Essigsäure bewerkstelligt; die letztere Methode führte zu einem qualitativ und quantitativ besseren Resultat. Man gewinnt hierbei das salzaure Salz des Hydrazins in schneeweissen, atlasglänzenden, flachen Nadeln, die sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösen. Die Base wurde als schwach gelblich gefärbtes Oel gewonnen, das bei gewöhnlicher Temperatur bald strahlig krystallinisch erstarrt; sie krystallisiert aus niedrig siedendem Ligroin, in welchem sie noch ziemlich leicht löslich ist, in weissen, glänzenden Nadeln, die nicht ganz scharf bei 46° schmelzen. Die Substanz ist wenig beständig, bereits über Nacht machte sich eine schwache Gelbfärbung bemerkbar, und nach einigen Tagen waren die Krystalle unter fortschreitender Zersetzung zu einem braunen Oel zusammengeschmolzen.

Das Xylylhydrazin reagirt gleich den übrigen primären Hydrazinen mit Aldehyden momentan unter lebhafter Wärmeentwicklung.

Das Benzylidenxylylhydrazin stellt ein dickflüssiges, gelbes Oel dar, das sich an der Luft bald unter Zurücklassen einer braunen Schmierre zersetzt; dagegen wurde das

m-Nitrobenzylidenxylylhydrazin, $NO_2.C_6H_4.CH:NH.C_8H_9$, krystallisiert erhalten. Beim Vereinigen der Componenten in alkoholischer Lösung färbt sich die Flüssigkeit dunkel-orangeroth. Das Condensationsproduct fällt in orangefarbenen Nadeln aus, die von den gebräuchlichen Solventien sehr leicht gelöst werden. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Substanz unscharf bei $119-120^{\circ}$.

$C_{15}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.76.

Das **1-Xylyl-4-phenylthiosemicarbazid**, $C_8H_9.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$, bildet sich leicht und glatt aus Xylylhydrazin und Phenylsenföl. Glänzende, weisse Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in heissem Eisessig, fast unlöslich in Aether und Benzol. Schmp. $181-182^{\circ}$.

$C_{15}H_{17}N_3S$. Ber. N 15.49. Gef. N 15.68.

Bei den vorliegenden Versuchen habe ich mich der Hülfe der HHrn. Dr. E. Wolpert und W. Lehrmann zu erfreuen gehabt, welchen auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.