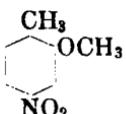


Dieser Trinitrokörper ist der Methyläther des von Noelting dargestellten Trinitro-*o*-kresols, was dadurch bewiesen wurde, dass das bei der Nitrirung von *p*-Nitro-*o*-kresol entstehende Trinitrokresol¹⁾ durch Behandeln seines Silbersalzes mit Jodmethyl in denselben Aether übergeführt wurde, wie er bei der Nitrirung von *p*-Nitro-*o*-kresolmethyläther entstand. Die Methoxylgruppe orientirt also auch hier im gleichen Sinne wie die Hydroxylgruppe, und ferner müssen, da unserem Ausgangskörper die Constitution



zukommt, von den drei Nitrogruppen des entstehenden Trinitrokresolmethyläthers mindestens zwei zu einander in Orthostellung stehen.

Aus den beiden vorgeführten Fällen nahezu quantitativer Bildung von *o*-Dinitrokörpern geht hervor, dass die dirigirende Wirkung des Phenolhydroxyls durch Aetherification nicht verändert wird, und dass Phenolhydroxyl auch in alkylirtem Zustande stärker dirigirend wirkt als die Nitrogruppe.

Wien. I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

344. E. Noelting, A. Braun und G. Thesmar:
Ueber Nitro- und Brom-Derivate der Xylidine.

(Eingegangen am 27. Juni 1901.)

Die Nitrirung der beiden Orthoxylidine wurde im Jahre 1891 von Noelting und Stoecklin²⁾ beschrieben. Aus jedem Xylidin wurden zwei Nitroderivate erhalten, welche der Para- bzw. Ortho-Reihe im Falle des *vic*.-Orthoxylidins, der Ortho- bzw. Meta-Reihe im Falle des *as*-Orthoxylidins angehörten. Die Versuche waren damals mit nur sehr kleinen Mengen Material ausgeführt worden. Vor einiger Zeit sollten die Derivate des *vic*.-Orthoxylidins in Bezug auf ihre Ueberführbarkeit in Indazole untersucht werden. Hierzu waren grössere Mengen derselben nothwendig. Es stellte sich nun heraus, dass bei der Nitrirung nicht nur zwei, sondern alle drei theoretisch möglichen Isomeren entstehen. Anschliessend hieran wurde auch die Nitrirung des *as*-Orthoxylidins in grösserem Maassstabe wiederholt,

¹⁾ Diese Berichte 17, 270 [1884].

²⁾ Diese Berichte 24, 567 [1891], Beilstein Handbuch, III. Aufl. Bd. II, S. 540 und 541.

und auch hier wurden alle drei theoretisch möglichen Isomeren erhalten.

Die genaue Beschreibung der Versuche folgt bei. Unter Berücksichtigung der jetzt erhaltenen Resultate sind also die älteren Angaben von Noelting und Stoecklin¹⁾ zu ergänzen bzw. zu berichtigen.

Auch die Bromderivate der Metaxylidine sind einer näheren Untersuchung unterzogen worden.

Die Arbeiten über Indazolbildung sollen später im Zusammenhang mitgetheilt werden. Es möge immerhin aber jetzt schon erwähnt werden, dass alle drei Nitroderivate des *vic*.-Orthoxylidins Indazole liefern, dass aber die Darstellung derselben aus keinem der Bromxylidine gelang. Aus nitrirten Bromxylidinen sind jedoch wieder Indazole und zwar meist mit sehr guter Ausbeute erhältlich.

*Mononitroverbindungen des *vic*.-o-Xylidins.*

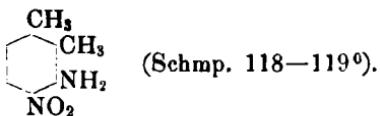
a) Nitrirung des *vic*.-Acet-o-Xylids.

8 g bei 134° schmelzendes Acet-o-Xyliid werden in 90 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und ein Gemisch von 4.5 g 63-procentiger Salpetersäure und 40 g Schwefelsäure hinzutropfen gelassen, wobei man die Operation so leitet, dass die Temperatur unter 0° bleibt. Beim Giessen auf Eis scheiden sich die Nitro-acet-o-xylide als weisse, schmierige Masse ab, welche jedoch bald erstarrt. Dieselbe besteht aus einem Gemisch von Nitroacetxyliden. Zur Trennung wird das Product durch Kochen mit Salzsäure verseift, in Wasser gegossen und die Flüssigkeit unter Zusatz von Eis neutralisiert. Man filtrirt. Nachdem eine Reihe von Versuchen, die isomeren Nitroxylidine durch Krystallisation oder an Hand der Basicität zu trennen, misslungen waren, versuchten wir folgende Methode, welche denn auch zum Ziele führte.

Das Product der Nitrirung von 30 g Acetxylid wird ohne vorheriges Verseifen in $\frac{1}{2}$ L eines Gemisches von gleichen Theilen concentrirter Salzsäure und Wasser eingetragen und damit aufgekocht. Nach etwa 10 Minuten leitet man Wasserdampf ein. Es geht nach und nach ein orangefarbenes Product über. Man filtrirt das Destillat und extrahiert das Filtrat mit einer geeigneten Menge Benzol und wiederholt dies beständig mit derselben Menge Benzol, bis dieselbe augenscheinlich gesättigt ist. Im Verlaufe einiger Tage, während welcher Zeit man täglich einige Cubiccentimeter concentrirter Salzsäure zum Destillationsrückstand hinzufügt, erhält man so ca. 9 g eines orangefarbenen Productes, welches sich durch seine Reactionen als das o-Nitroderivat ausweist. 0.5 g desselben werden mit Zinnchlorür und

¹⁾ Siehe Note 2, S. 2242.

Salzsäure reducirt und, nach dem Verdünnen, das Zinn mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt. Man filtrirt und wäscht aus; Filtrat und Waschwässer werden zur Trockne verdampft und das resultirende Product in Eisessig gelöst; beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Phenanthrenchinon, während 4 Stunden, und nachherigem Eingießen in Wasser erhält man ein leicht gelbes Product, das, getrocknet und in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, die charakteristische Azinreaction der o-Diamine zeigt. (Das Azin, einmal aus Eisessig krystallisiert, bildet schöne, gelbliche Nadeln.) Das Filtrat wird zur Verjagung der Essigsäure zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt ganz wenig einer grauen Substanz. Man fügt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und filtrirt von dem ungelösten Azinrest ab. Eine Probe des Filtrates, mit Natriumnitrit versetzt, giebt keine Reaction, was auf die Abwesenheit von *m*-Diamin schliessen lässt. Eine andere Probe wird mit etwas Anilin und Eisenchlorid versetzt und erhitzt; es bildet sich kein Farbstoff, also enthält die Lösung auch kein *p*-Diamin, d. h. das zur Reduction verwendete Product war das *o*-Nitro-Derivat,



Das 4-Nitro-3-amido-1.2-xylol krystallisiert aus Alkohol in ziegelrothen, rautenförmigen Tafeln und schmilzt constant bei 118—119°. Es ist wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich dagegen in Alkohol und Benzol. Die Anwesenheit einer Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Amidogruppe übt einen stark abstumpfenden Einfluss auf die Basicität dieser Letzteren aus. In der That löst sich der Körper — sogar in der Siedehitze — nur in sehr starker Salzsäure auf, und das so gebildete salzaure Salz wird bei Zusatz von Wasser unter Wiederausscheidung der Base dissociirt. Diese für das *o*-Nitroderivat charakteristische Eigenschaft ermöglicht dessen Trennung von seinem Isomeren durch Destillation mittels Wasserdampfes.

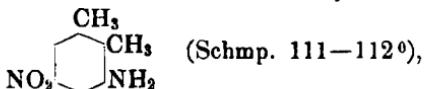
0.1500 g Sbst.: 0.0840 g H₂O, 0.3192 g CO₂. — 0.1973 g Sbst.: 29.2 ccm N (20°, 747 mm).

C₈H₁₀O₃N₂. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.
Gef. » 58.03, » 6.22, » 16.63.

Macht man nun den Destillationsrückstand mit Ammoniak alkalisch und destilliert wieder mit Wasserdampf, so erhält man gelbe Nadelchen, deren Reductionsproduct sich auf Zusatz von Natriumnitrit bräunt; das so gebildete Product färbt tannirte Baumwolle braun.

Wir haben es hier also mit dem *m*-Nitro-*o*-xylidin zu thun. Im Verlaufe einiger Tage erhält man 4 g dieser Nadeln, welche durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol das reine *m*-Derivat liefern.

Das

5-Nitro-3-amido-1.2-xylol,

krystallisiert aus Alkohol in schönen, hellgelben Nadeln, die bei 111—112° schmelzen. Es löst sich leichter in Wasser und Alkohol und hat bedeutend stärker basische Eigenschaften, wie das isomere *o*-Derivat.

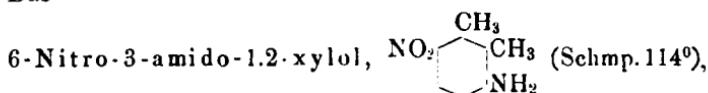
0.2070 g Sbst.: 0.4396 g CO₂, 0.1172 g H₂O. — 0.2071 g Sbst.: 30.8 ccm N (16°, 739 mm).

C₈H₁₀O₂N₂. Ber. C 57.88, H 6.02, N 16.86.

Gef. » 57.91, » 6.28, » 16.85.

Der Destillationsrückstand besteht aus einem braunen Oele, das in der Kälte erstarrt und beim Umkristallisiren aus Alkohol braungelbe Warzen vom Schmp. 114° liefert. Dieses letztere Product charakterisirt sich als das *p*-Nitroderivat. 0.2 g desselben werden mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, und das vom Zinn befreite und getrocknete Diamin mit Phenanthrenchinon in Eisessig erhitzt; nach einer halben Stunde erhält man eine tiefviolette Lösung, welche beim Verdünnen einen gelben, in Natriumbisulfit vollständig löslichen Niederschlag giebt, der also Phenanthrenchinon ist, d. h. das Product enthält kein *o*-Diamin; mit dem Filtrate können seiner dunklen Farbe wegen kaum noch Reactionen angestellt werden. Daher wird es mit Kaliumbichromat behandelt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; es geht eine gelbe Lösung über, aus der das Chinon mit Aether extrahirt wird. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben Essigsäure und schöne, gelbe Nadelchen, die durch den Geruch sich als Chinon ausweisen. Werden 0.2 g desselben Productes wie eben reducirt, so giebt das noch stark schwefelwasserstoffhaltige Filtrat mit Eisenchlorid schon in der Kälte eine tief rothviolette Färbung (Thiazinreaction). Ein anderer Theil des stark eingedampften, von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrates giebt, mit salzaurem Anilin, Eisenchlorid oder Kaliumbichromat erhitzt, eine charakteristische Safraninreaction. Ohne Zusatz von salzaurem Anilin erhält man bei der gleichen Reaction keine Färbung, was die Abwesenheit von *m*-Diamin beweist, welches mit dem *p*-Diamin reagiren müsste.

Das



bildet aus Alkohol braungelbe Prismen vom Schmp. 114°. Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

0.2362 g Sbst.: 0.1368 g CO₂, 0.5000 g H₂O. — 0.2311 g Sbst.: 35.9 ccm N (24°, 746 mm).

C₈H₁₀O₂N₂. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.
Gef. » 57.72, » 6.43, » 17.08.

Die Nitrirung des *vic.*-Acet-*o*-Xylides liefert also, neben ca. 30 pCt. *o*- und ca. 13 pCt. *m*-, etwa 55 pCt. *p*-Nitroderivat.

b) Nitrirung des *vic.-o*-Xylidins.

Aehnlich wie bei der eben besprochenen Methode wurde auch hier nach erfolgter Nitrirung des *o*-Xylidins in schwefelsaurer Lösung die Trennung der 3 isomeren Nitroderivate durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf bewerkstelligt. Dieses Verfahren giebt zwar befriedigende Resultate, indem alle 3 Derivate vollständig rein und mit guter Ausbeute erhalten werden, es nimmt aber in Folge der schweren Flüchtigkeit der in Frage kommenden Körper lange Zeit in Anspruch (ca. 4 Wochen für 44 g Xylidin als Ausgangsproduct). Eine Reihe von Versuchen führte uns zu nachstehender Methode, welche eine ebenso rasche, wie vollständige Trennung der 3 Isomeren ermöglicht.

34 g *vic.-o*-Xylidinsulfat werden in 480 g concentrirter Schwefelsäure (20 Theile, behufs Vermehrung der zu schwachen Ausbeute an *m*-Nitroderivat) gelöst und mit einem Gemisch von 20 g Salpetersäure von 65 pCt. und 80 g concentrirter Schwefelsäure nitriert. Die Temperatur darf hierbei — 10° nicht übersteigen. Man giesst unter Umrühren auf 600 g zerstossenes Eis und erhält einen hellgelben Niederschlag, der sich durch die Reactionen seines Reductionsproductes als das Sulfat von beinahe reinem *m*-Nitro-*o*-Xylidin ausweist. Man filtrirt ab, setzt die Base mittels Ammoniak in Freiheit und erhält durch zweimalige Krystallisation derselben aus Alkohol das vollständig reine 5-Nitro-3-amido-1,2-xylool vom Schmp. 111—112°.

Das Filtrat des Sulfatniederschlages wird nunmehr unter Abkühlung mit 1½ Vol. Wasser verdünnt. Es scheidet sich ein orange-farbener Niederschlag von nahezu reinem *o*-Nitroderivat aus. Der selbe wird abfiltrirt und behufs Entfernung von etwa vorhandenen Spuren *m*- oder *p*-Derivat während einer Stunde mit mässig verdünnter Salzsäure (1:2) digerirt. Man filtrirt und erhält durch einmalige Krystallisation aus Alkohol das vollständig reine *o*-Nitro-*o*-Xylidin vom Schmp. 118—119°.

Das Filtrat des orangefarbenen Niederschlages wird nun vorsichtig mit Ammoniak übersättigt. Der gefällte braune Körper besteht fast lediglich aus *p*-Nitroderivat und liefert dieses Letztere nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in ganz reiner Form.

Die Ausbeute an jedem der 3 Isomeren betrug in diesem Falle:

o-Nitro-*o*-xylidin 25 pCt.

m-Nitro-*o*-xylidin 45 »

p-Nitro-*o*-xylidin 30 »

während sie sich bei Anwendung von nur 10 Theilen Schwefelsäure belief auf:

o-Nitro-*o*-xylidin 25 pCt.
m-Nitro *o*-xylidin 33 »
p-Nitro-*o*-xylidin 42 »

Der gleiche Versuch wurde auch mit 30 Theilen Schwefelsäure wiederholt, wobei die Ausbeute an *m*-Verbindung auf 58 pCt. stieg, während diejenige an *o*-Derivat blos 15 pCt. erreichte.

Zur besseren Charakterisirung der Basen wurden dieselben in die Acetyl- und die Benzoyl-Derivate übergeführt.

Die Acetylderivate wurden erhalten durch Kochen mit Eisessig und Acetanhydrid während einer halben Stunde und Giessen in Wasser.

Das 4-Nitro-3-Acetyl amido-1.2-xylol schmilzt bei 160° und bildet, aus Alkohol krystallisiert, weisse Nadeln.

0.1353 g Sbst.: 16.1 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.29.

Das 5-Nitro-3-acetyl amido-1.2-xylol bildet, aus Alkohol krystallisiert, weisse Nadeln vom Schmp. 230—231°.

0.1181 g Sbst.: 14.6 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.71.

Das 6-Nitro-3-acetyl amido-1.2-xylol bildet, aus Alkohol krystallisiert, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 149—150°.

0.1968 g Sbst.: 24 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.53.

Die Benzoylderivate wurden dargestellt durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Digeriren von je 3 g der Basen in Benzollösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid. Sie sind sämmtlich in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Das 4-Nitro-3-benzoyl amido-1.2-xylol bildet weisse Krystalle vom Schmp. 177—178°.

0.1485 g Sbst.: 13.7 ccm N (20.5°, 750 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.38.

Das 5-Nitro-3-benzoyl amido-1.2-xylol ist ebenfalls weiss und schmilzt bei 227—228°.

0.1387 g Sbst.: 12.8 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.29.

Das 6-Nitro-3-benzoyl amido-1.2-xylol bildet gelbliche Krystalle vom Schmp. 208—209°.

0.1883 g Sbst.: 17.7 ccm N (22.5°, 748 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.44.

Beide *p*-Derivate sind also gelblich.

*Mononitroverbindungen des *as.-o-Xyridins*.*

Da uns ein unter den gewöhnlichen Nitrirungsbedingungen ausgeführter Vorversuch besonders hier auf die spärliche Bildung von *m*-Nitroderivat aufmerksam gemacht hatte, so hielten wir es für angezeigt, die Ausbeute an demselben durch Anwendung von 30 Theilen Schwefelsäure und durch Nitrirung bei möglichst niedriger Temperatur zu vermehren.

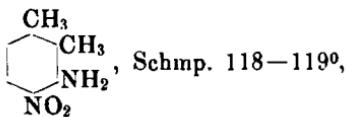
24 g *as.-o-Xyridin* vom Schmp. 51° werden gepulvert und in 680 g concentrirter Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung wird bei — 15° mit einem Gemisch von 20 g 64-prozentiger Salpetersäure und 80 g concentrirter Schwefelsäure nitriert. Nach beendigter Reaction giesst man unter Umrüben in 1000 g zerstossenes Eis und fügt zur erhaltenen Lösung noch 3500 ccm kaltes Wasser. Der gebildete braunrothe Niederschlag wird abfiltrirt. Er wiegt:

1. 12.5 g.

Durch vorsichtiges Hinzufügen von Ammoniak erhält man noch die Fractionen:

2. von 2.0 g
und 3. → 1.2 ».

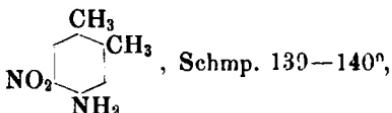
Diese drei Fractionen von zusammen 15.7 g enthalten eine und dieselbe Nitroverbindung. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol liefern sie in der That einen in braunrothen Nadeln sich abscheidenden Körper vom Schmp. 139—140°. Das durch Reduction mittels Zinnsalz daraus hergestellte Diamin zeigt alle charakteristischen Reactionen der *o*-Diamine. Es bildet kleine, weisse Krystalle vom Schmp. 125—126°, die aber nicht identisch sind mit dem aus 4-Nitro-3-amido-1.2-xylol,



gewonnenen Xylylendiamin, welch letzteres schon bei 89° schmilzt.

Dem fraglichen braunrothen Körper kann also nur die symmetrische Constitution zukommen.

Das 5-Nitro-4-amido-1.2-xylol,



kristallisiert aus Alkohol in braunroten Prismen vom Schmp. 139—140°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer dagegen in Wasser, und besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, so dass seine Salze bereits durch Wasser zersetzt werden.

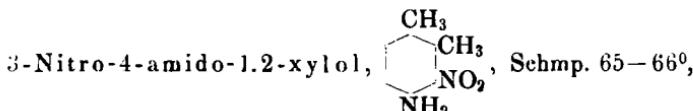
0.1735 g Sbst.: 0.3670 g CO₂, 0.0954 g H₂O. — 0.2216 g Subst.: 33.5 ccm N (19°, 742 mm.).

C₈H₁₀N₂O₂. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.
Gef. » 57.69, » 6.11, » 16.96.

Das Filtrat der Fraction 3 scheidet auf weiteren Zusatz von Ammoniak nur noch einen schmierigen, nicht krystallisirbaren Körper aus. Man übersättigt daher mit Ammoniak und destillirt mit Wasserdampf. Es geht sogleich ein hellrothes Oel über, das nach dem Abkühlen erstarrt. Man setzt die Operation so lange fort, bis das Destillat vollkommen klar und frei von Oeltröpfchen ist (d. h. ca. 3—4 Stunden), und filtrirt den erhaltenen Körper, welcher

4. 7.5 g wiegt.

Er zeigt durch sein Reductionsproduct alle charakteristischen Reactionen der *o*-Derivate und liefert nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol das vollständig reine



in Form von schönen, scharlachrothen Prismen, die bei 65—66° schmelzen. Das Product ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol und löst sich auch in beachtenswerthen Mengen in Wasser. Es besitzt bedeutend stärker ausgeprägte basische Eigenschaften wie das *sym.-o*-Nitroderivat. Indessen zersetzen sich seine Salze ebenfalls unter der Einwirkung von Wasserdämpfen, mit denen der Körper leicht flüchtig ist.

0.2303 g Sbst.: 0.4896 g CO₂, 0.1307 g H₂O. — 0.1906 g Sbst.: 28.4 ccm N (21°, 755 mm.)

C₈H₁₀N₂O₂. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.
Gef. » 57.98, » 6.30, » 16.85.

Das Filtrat der Fraction 4 (ca. 2 L) ist stark gelb gefärbt und wird daher mit Benzol extrahirt. Das nach dem Verdampfen des Benzols zurückbleibende rothe Oel besteht aus einem Gemenge von *vic.-o*- und *-m*-Nitroderivat. Man trennt durch Destillation mit Wasserdampf in salzsaurer Lösung. Es gehen

5. ca. 3 g

eines hauptsächlich aus *o*-Nitroderivat bestehenden, in der Kälte erstarrenden Oeles über. Nach einer Stunde unterbricht man die Operation und übersättigt die zurückgebliebene Flüssigkeit mit Ammoniak; dieselbe scheidet beim Abkühlen goldgelbe, glänzende Blättchen aus, die

6. 1 g wiegen.

Der Destillationsrückstand der Fraction 3 kann nunmehr nach Entfernung der *vic.-o*-Nitroverbindung mittels Wasserdampfes nur noch das *m*-Nitroderivat nebst einigen Verunreinigungen enthalten. Man filtrirt, extrahiert das stark gefärbte Filtrat mit Benzol und den festen Rückstand mit Salzsäure. Durch Abdampfen der Benzollösung erhält man noch

7. 0.4 g,

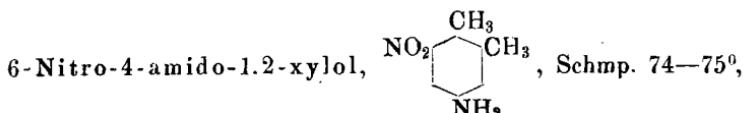
und durch Fällen der salzauren Lösung mit Ammoniak noch

8. 3 g

dieselben gelben Productes.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wiegt 2 g.

Die Fractionen 6—8 werden vereinigt und liefern nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol das reine



in Form von langen, glänzenden, orangefarbenen Blättchen, die bei 74—75° schmelzen. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, und in nicht unbeträchtlichen Mengen auch in Wasser. Er ist viel schwieriger mit Wasserdämpfen flüchtig als seine beiden Isomeren. Das durch Reduction daraus dargestellte Diamin schmilzt bei 66—67° und besitzt alle charakteristischen Eigenschaften der *m*-Diamine.

0.2087 g Sbst.: 0.4440 g CO₂, 0.1178 g H₂O. — 0.1782 g Sbst.: 26.8 ccm N (16°, 735 mm).

C₆H₁₀O₂N₂. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.

Gef. » 58.02, » 6.27, » 16.95.

Im Ganzen wurden also durch Nitration von 24 g *as.-o*-Xylidin erhalten:

<i>sym.-o</i> -Nitroderivat	15.7 g	(Fraction 1—3)
<i>vic.-o</i> - »	10.5 »	(» 4 und 5)
<i>m</i> - »	4.4 »	(» 6—8)
Rückstand	2.0 »	

was einer Ausbeute von 47 pCt. an ersterer, 31 pCt. an zweiter und 13 pCt. an letzterer Verbindung gleichkommt.

Trotz der gewählten, die Bildung von *m*-Derivat in hohem Maasse begünstigenden Nitrierungsbedingungen, hat demnach die Ausbeute an diesem Körper 13 pCt. nicht überschritten.

Zur besseren Charakterisirung der erhaltenen Basen wurden auch hier die Acetyl- und Benzoyl-Derivate dargestellt.

Das 5-Nitro-4-Acetylamido-1.2-xylol bildet, aus Alkohol krystallisiert, kleine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 107°. In Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich.

0.1766 g Sbst.: 20.7 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.47.

Das 3-Nitro-4-Acetylamido-1.2-xylol bildet in Alkohol ziemlich leicht lösliche, weisse Nadelchen, die bei 115—116° schmelzen.

0.1193 g Sbst.: 13.9 ccm N (11°, 736 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.44.

Das 6-Nitro-4-Acetylamido-1.2-xylol krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 209—210°.

0.1536 g Sbst.: 17.8 ccm N (11°, 743 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.50.

Die Benzoylverbindungen wurden dargestellt durch Erhitzen der Base mit 1 Mol. Benzoësäureanhydrid während einiger Minuten auf ca. 150°.

Das 5-Nitro-4-Benzoylamido-1.2-xylol bildet aus Alkohol hellgelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 149—150°.

0.2368 g Sbst.: 21.4 ccm N (11°, 738.5 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.48.

Das 3-Nitro-4-Benzoylamido-1.2-xylol schmilzt bei 199—200° und bildet in Alkohol sehr schwer lösliche, weisse Nadelchen.

0.1328 g Sbst.: 12.2 ccm N (16°, 737.5 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.38.

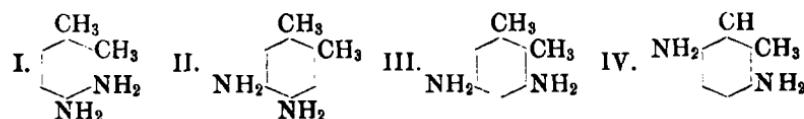
Das 6-Nitro-4-Benzoylamido-1.2-xylol bildet aus Alkohol kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 223—224°.

0.1008 g Sbst.: 8.9 ccm N (11°, 749.5 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.38.

o-Xylylendiamine

Durch Reduction der Mononitro *o*-xylidine mittels Zinn und Salzsäure wurden die 4 isomeren *o*-Xylylendiamine



dargestellt. Dieselben bilden im Allgemeinen weisse, in Nadeln oder Blättchen krystallisirende Körper, welche in reinem und trockenem Zustande sehr beständig sind und beliebige Zeit unverändert aufbewahrt werden können. Sie sind in Alkohol, Benzol und Ligroin sehr leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Das 3.4-Diamido-1.2-xylol (Formel I) wurde dargestellt durch Reduction des 4-Nitro-3-amido-1.2-xylols vom Schmp. 118—119° mit-

tels Zinn und Salzsäure. Es bildet, aus Benzol krystallisiert, weisse Blättchen, die bei 89° schmelzen.

0.1901 g Sbst.: 34.1 ccm N (110, 735 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.67.

Das 4.5-Diamido-1.2-xylol (Formel II), durch Reduction des entsprechenden Nitroxylidins erhalten, bildet ebenfalls schöne, weisse Blättchen vom Schmp. 125—126°.

0.1470 g Sbst.: 26.4 ccm N (16°, 744 mm).

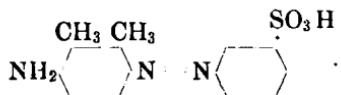
$C_8H_{12}N_2$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.49.

Das 3.5-Diamido-1.2-xylol (Formel III), aus 5-Nitro-3-amido-1.2-xylol dargestellt, bildet, aus Alkohol krystallisiert, kleine weisse Nadeln vom Schmp. 66—67°. In trocknem Zustande ist es sehr beständig, in feuchtem Zustande dagegen zersetzt es sich schnell unter Braunfärbung und Schmierenbildung.

0.1955 g Sbst.: 35.5 ccm N (19.5°, 745 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.41.

Das 3.6-Diamido-1.2-xylol (Formel IV) stellt schwach bräunlich gefärbte Prismen vom Schmp. 116° dar. Mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat erhitzt, entwickelt es einen starken Chinongeruch. Es wurde einerseits durch Reduction des entsprechenden Nitroxylidins, andererseits durch Kuppeln von Diazobenzol-m-sulfosäure mit *vic.-o*-Xyldin und Spaltung des gebildeten Azokörpers mittels Zinn und Salzsäure dargestellt.

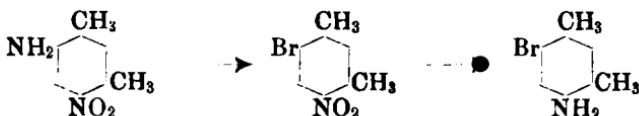


0.1938 g Sbst.: 35 ccm N (15°, 741 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.61.

Monobromverbindungen des as.-m-Xyldins.

Ein Monobrom-m-Xyldin von unbestimmter Constitution erhielt zuerst Genz¹⁾ durch direkte Bromirung und nachherige Verseifung der Acetverbindung dieser Base. Der so gebildete Körper, welcher bei 96—97° schmolz, erwies sich im Verlauf unserer Untersuchungen als identisch mit dem 6-Brom-4-amido-1.3-xylol, dessen Constitution nach nachstehendem Schema ermittelt wurde:



¹⁾ Diese Berichte 3, 225 [1870].

Darstellung des 6-Brom-4-amido-1.3-xylols.

30 g durch Nitrieren von *m*-Xylidin in schwefelsaurer Lösung erhaltenes, bei 123° schmelzendes *sym.-m*-Nitro-*m*-xylidin werden in 200 g Wasser und 80 g Schwefelsäure in der Hitze gelöst und dann unter heftigem Schütteln rasch abgekühlt, wobei das Sulfat sich in schneeweissen Blättchen abscheidet. Unterdessen erhitzt man am Rückflussküller ein Gemisch von 54 g Kupfersulfat, 20 g Kupfer-spähnen, 90 g Bromkalium, 350 g Wasser und 25 g Schwefelsäure mehrere Stunden hindurch zum Sieden.

Der oben erwähnte Sulfatbrei wird nun durch allmäßliches Eintragen einer Lösung von 13 g Natriumnitrit in 20 g Wasser unter Umrühren und Abkühlen diazotirt und die nicht ganz klare Diazo-lösung in das erkaltete Kupferbromür-Gemisch einfiltrirt; es bildet sich unter schwacher Stickstoffentwicklung ein dicker, rothgelber Niederschlag. Man erwärmt und destillirt das Bromnitro-*m*-xylol mit Wasserdämpfen ab; dasselbe geht in weissen Warzen über. Man erhält ca. 35 g eines bei 56—57° schmelzenden Productes, das also mit dem von Ahrens¹⁾ erhaltenen Bromnitro-*m*-xylol identisch ist.

0.2368 g Sbst.: 0.1925 g Ag Br.

$C_8H_8O_2N$ Br. Ber. Br 34.78. Gef. Br 34.59.

25 g dieses Productes werden in Alkohol gelöst und allmäßlich in eine Lösung von 85 g Zinnchlorür in ebenso viel Salzsäure eingetragen.

Die Reduction vollzieht sich unter schwacher Erwärmung. Man erwärmt auf dem Wasserbade behufs Vervollständigung der Reduction, verdünnt mit Wasser, macht alkalisch und destilliert wieder mit Wasserdampf.

Das 6-Brom-4-amido-1.3-xylol geht in weissen Blättchen über, welche, aus Alkohol krystallisiert, constant bei 99—100° schmelzen.

0.2314 g Sbst.: 0.2165 g Ag Br.

$C_8H_{10}N$ Br. Ber. Br 40.00. Gef. Br 39.80.

Die Acetverbindung, dargestellt durch Erhitzen der Base mit Eisessig und Acetanhydrid, bildet ebenfalls weisse Blättchen, welche bei 168—169° schmelzen.

0.2663 g Sbst.: 13.6 ccm N (11.5°, 752 mm).

$C_{10}H_{12}ON$ Br. Ber. N 5.79. Gef. N 6.01.

Durch Erhitzen der Base in alkoholischer Lösung mit der theoretischen Menge *p*-Nitrobenzaldehyd wurde ferner die *p*-Nitro-benzylidenverbindung derselben gewonnen.



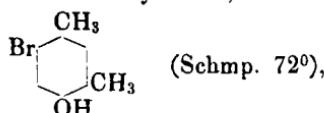
Sie bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 139°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 271, 17.

0.1713 g Sbst.: 12.5 ccm N (11° , 747.5 mm).

$C_15H_{13}O_2N_2Br$. Ber. N 8.41. Gef. N 8.58.

Das entsprechende Bromxylenol,



krystallisiert aus Alkohol in fast weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 72° .

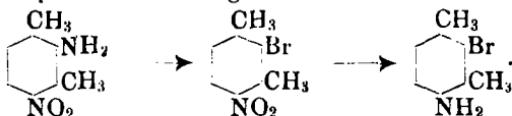
0.2008 g Sbst.: 0.1889 g AgBr.

C_8H_9OBr . Ber. Br 39.80. Gef. Br 40.02.

Die aus Genz'schem Bromxylidin dargestellten entsprechenden Verbindungen ergaben die gleichen Schmelzpunkte, woraus hervorgeht, dass sich beim Bromiren des Acet-*m*-Xylids das eben beschriebene 6-Brom-4-amido-1.3-xylol bildet.

Darstellung des 2-Brom-4-amido-1.3-xylols.

Dieser Körper wurde in folgender Weise bereitet:



20 g fein gepulvertes *vic.-m*-Xylidininitrat werden unter heftigem Umrühren allmählich in 200 g stark abgekühlte concentrirte Schwefelsäure gegeben. Die Temperatur darf hierbei -10° nicht übersteigen. Man gießt vorsichtig in mit Eis gekühltes Wasser, übersättigt mit Ammoniak und krystallisiert den erhaltenen Niederschlag aus verdünntem Alkohol¹⁾.

9 g des so gewonnenen *vic.-m*-Nitro *m*-xylidins, Schmp. 81—82°, werden in 90 g Wasser und 30 g Schwefelsäure gelöst und der beim Abkühlen erhaltene feine Sulfatbrei mit 27.2 ccm $\frac{2}{1}\cdot n$.-Natriumnitrit diazotirt. Man filtrirt nun die fast klare Diazoflüssigkeit in eine vorher bereitete Kupferbromürlösung aus 20 g Kupfersulfat, 35 g Kaliumbromär, 10 g Kupfer, 6 g Schwefelsäure und 100 g Wasser. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und destilliert das Nitrobromxylol mit Wasserdampf ab, wobei es in Form weisser Kry stallklümppchen übergeht.

Das 2-Brom-4-nitro-1.3-xylol stellt, aus Alkohol krystallisiert, schöne hellgelbe, durchsichtige, spießförmige Nadeln dar, welche bei $57-58^{\circ}$ schmelzen und von wachsartiger Consistenz sind, sodass sie beim Drücken verfilzen; sie sind leicht kneibar, können aber nicht pulverisiert werden.

0.2786 g Sbst.: 0.2268 g AgBr.

$C_8H_8O_3NBr$. Ber. Br 34.78. Gef. Br 34.64.

¹⁾ Vergl. Noelting und Stoecklin, diese Berichte **24**, 568 [1891].

25 g dieses Nitrobromxylols werden behufs Reduction in der nötigen Menge Alkohol gelöst und in eine Lösung von 90 g Zinnchlorür in 90 g Salzsäure eingetragen. Nach beendeter Operation wird der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, wobei sich das Zinnchlorür-Doppelsalz der Base in schönen, verfilzten Nadeln abscheidet. Man verdünnt mit Wasser, macht alkalisch und destilliert das *vic*-Brom-*m*-xylidin mit Wasserdampf über, wobei es als hellgelbes Öl übergeht, das bald zu weissen Nadelklümpchen erstarrt.

Das 2-Brom-4-amido-1,3-xylol krystallisiert aus Alkohol in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 47–48° schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

0.1683 g Sbst.: 0.1591 g Ag Br.

$C_8H_{10}NBr$. Ber. Br 40. Gef. Br 40.22.

Das 2-Brom-4-Acetylamido-1,3-xylol bildet kleine, weisse Nadeln, die bei 151–152° schmelzen.

0.1535 g Sbst.: 7.9 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{10}H_{12}ONBr$. Ber. N 5.79. Gef. N 5.83.

Das *p*-Nitrobenzyliden-2-Brom-4-amido-1,3-xylol,

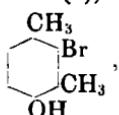
$C_6H_2Br(CH_3)_2.N:C_6H_4.NO_2$,

bildet kleine, gelbe Nadeln, die bei 182–183° schmelzen und in Alkohol ziemlich schwer löslich sind.

0.1977 g Sbst.: 14.5 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{15}H_{13}N_2O_2Br$. Ber. N 8.41. Gef. N 8.28.

Das 2-Brom-1,3-xylenol (4),

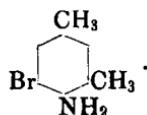


krystallisiert aus Aether in hellgelben Nadeln vom Schmp. 68°.

0.2017 g Sbst.: 0.1872 g Br Ag.

C_8H_9OBr . Ber. Br 39.80. Gef. Br 39.49.

Darstellung des 5-Brom-4-Amido-1,3-xylols¹⁾,



Durch directe Bromirung des *as.-m*-Xyliids in Eisessiglösung erhielten wir ein Monobromderivat, welches wir zunächst sowohl seines

¹⁾ Dieser Körper ist bereits von E. Fischer und A. Windaus, diese Berichte 33, 1971 [1900], beschrieben worden. Seine Constitution wurde von diesen Forschern durch Umwandlung in Mesitylensäure ermittelt. Da jedoch unsere Untersuchungen im März 1899 ausgeführt wurden, so waren uns die erwähnten Arbeiten damals nicht bekannt.

Aussehens, als seines Schmelzpunktes wegen als identisch betrachteten mit dem eben beschriebenen 2-Brom-4-amido-1.3-xylo. Diese Annahme erwies sich indess nach Darstellung der entsprechenden Aceto- und *p*-Nitrobenzylidenverbindungen als irrig, indem hierbei vollständig verschiedene Körper erhalten wurden. Dem vorliegenden Bromxylidin konnte demnach nur noch die Formel der dritten möglichen Isomeren zukommen, was durch die Untersuchungen von E. Fischer und Windaus auch direct bewiesen wird.

Die Bromirung geschah unter folgenden Bedingungen:

12 g *as.-m*-Xylidin werden in 120 g Eisessig gelöst und tropfenweise mit einem Gemisch von 16 g Brom und 24 g Eisessig versetzt. Die Temperatur wird hierbei so tief gehalten, dass der Eisessig gerade noch nicht erstarrt (ca. + 5°). Man lässt einige Zeit stehen, giesst in kaltes Wasser und übersättigt vorsichtig mit Ammoniak. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Das 5-Brom-4-amido-1.3-xylo kryszallisiert aus Alkohol in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche denjenigen des 2-Brom-4-amido-1.3-xylols durchaus ähnlich sind und wie diese bei 47—48° schmelzen. In Alkohol, Aether und Benzol ist das Derivat ebenfalls sehr leicht löslich.

0.1693 g Sbst: 0.1576 g Ag Br.

$C_8H_{10}NBr$. Ber. Br 40.0. Gef. Br 39.61.

Das 5-Brom-4-Acetylamido-1.3-xylo kryszallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 196—197° schmelzen.

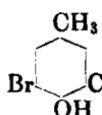
0.2971 g Sbst.: 15.6 ccm N (21°, 741.4 mm).

$C_{10}H_{12}NOBr$. Ber. N 5.79. Gef. N 5.83.

Das *p*-Nitrobenzyliden-5-brom-4-amido-1.3-xylo, $C_6H_9Br(CH_3)_2.N:C_6H_4.NO_2$, bildet aus Alkohol schöne, gelbe Nadeln, welche bei 130° schmelzen. Es ist in Alkohol bedeutend löslicher als die vom *vic*-Bromxylidin sich ableitende Benzylidenverbindung vom Schmp. 182—183°.

0.1922 g Sbst.: 14.0 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_2Br$. Ber. N 8.41. Gef. N 8.28.

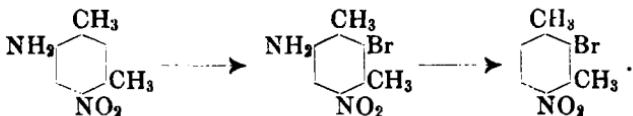
Das 5-Brom-1.3-xyleneol (4),  , kryszallisiert aus Alkohol in fast weissen Nadelchen vom Schmp. 72°.

0.2008 g Sbst.: 0.1889 g Ag Br.

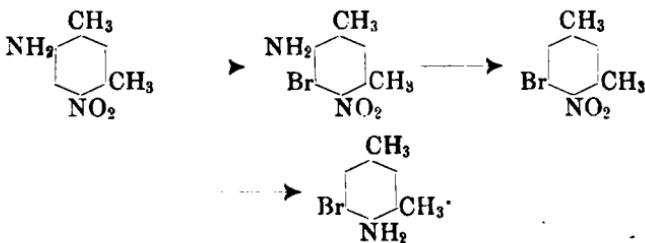
C_8H_9OBr . Ber. Br 39.80. Gef. Br 40.02.

Die Constitution des eben beschriebenen *o*-Brom-*m*-xylidins wurde auf directem Wege nach folgenden zwei Methoden nachgewiesen:

1. Wir gingen vom *m*-Nitro-*m*-xylidin, Schmp. 123°, aus, indem wir annahmen, dass beim Bromiren desselben das Brom in *o*-Stellung zur Nitrogruppe eintrate; thäte es das nicht, so müsste man durch Eliminirung der Amidogruppe das oben erwähnte 2-Brom-4-nitro-1,3-xylol vom Schmp. 57—58° erhalten, nach folgendem Schema:



Im anderen Falle bietet dieses Product ein bequemes Mittel zur Darstellung des *o*-Brom-*m*-xylidins, wie dies die folgenden Formeln zur Anschauung bringen:



10 g *m*-Nitro-*m*-xylidin werden in 100 g Eisessig gelöst und unter Umrühren mit einer Lösung von 9.5 g Brom in 50 g Eisessig versetzt. Man giesst nach beendeter Operation in Wasser, filtrirt den ausgeschiedenen gelben Niederschlag ab und krystallisiert aus Alkohol um. Der gebildete Körper, welcher, wie aus Nachstehendem hervorgeht, das 5-Brom-4-Nitro-6-amido-1,3-xylol darstellt, bildet grosse prismatische, gelbe Krystalle, welche bei 66—67° schmelzen.

H_2 0.2085 g Sbst.: 0.1609 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 32.65. Gef. Br 32.80.

10 g dieses Productes werden in absolutem Alkohol gelöst und 8.2 g concentrirte Schwefelsäure zugegeben. Die so erhaltene Lösung wird mit Eis gekühlt und dann zu dem gebildeten dicken Sulfatbrei eine Lösung von 12 g Aethylnitrit in 20 g absolutem Alkohol zugesetzt. Es löst sich bald Alles auf, und die Lösung färbt sich röthlich. Man erwärmt langsam auf dem Wasserbade; es entwickelt sich reichlich Stickstoff. Nachdem der grösste Theil des Alkohols verjagt ist, verdünnt man mit Wasser und macht alkalisch, wodurch das in kleiner Menge gebildete Phenol bei der nunmehr vorgenommenen Destillation mit Wasserdampf zurückgehalten wird. Das gebildete Bromnitroxylol geht als hellgelbes Oel über, das in der Kälte erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es lange, flache, schwach gelbliche Nadeln, welche constant bei 39—40° schmelzen. Das erhaltene Product ist

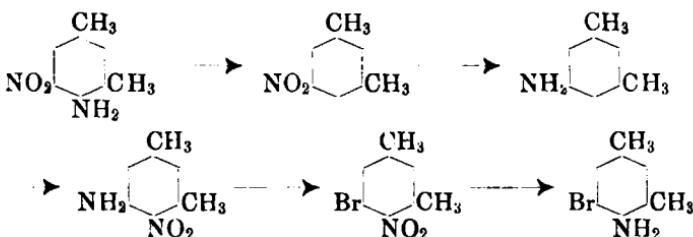
also nicht identisch mit dem *vic.*-Bromnitro-*m*-xylol, Schmp. 57—58°, und stellt demnach das 5-Brom-4-nitro-1.3-xylol dar.

0.1821 g Sbst.: 0.1508 g Ag Br.

$C_8H_8O_2NBr$. Ber. Br 34.78. Gef. Br 35.23.

Mit Zinncchlorür und Salzsäure reducirt, giebt dieses Nitrobrom-*m*-xylol ein durch Destillation mit Wasserdampf aus der alkalisch gemachten Reductionsflüssigkeit isolirtes, weisses Bromxylidin, welches, aus Alkohol krystallisiert, bei 47—48° schmilzt und weisse Nadeln bildet. Dieses Derivat, welches naturgemäss nur das 5-Brom-4-amido-1.3-xylol sein kann, liefert wie das oben beschriebene, durch directe Bromirung von *m*-Xylidin dargestellte Bromxylidin eine in Alkohol leicht lösliche *p*-Nitrobenzylidenverbindung vom Schmp. 130°, woraus hervorgeht, dass beide Basen identisch sind.

2. Derselbe Körper wurde ferner nach folgendem Schema dargestellt:



Das von Noelting und Forel¹⁾ seiner Zeit beschriebene *o*-Nitro-*sym.*-*m*-xylidin wird durch Diazotiren und Eintragen in eine Kupferbromür-Lösung nach Sandmeyer in das Bromnitroxylol übergeführt. Man erhält ein halbfestes Product, welches direct mit Zinncchlorür und Salzsäure reducirt wird. Durch Destillation mit Wasserdampf erhält man aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit das 5-Brom-4-amido-1.3-xylol als weisses, bald erstarrendes Oel, welches nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol bei 47—48° schmilzt und eine *p*-Nitrobenzylidenverbindung vom Schmp. 130° liefert. Das durch directes Bromiren von *m*-Xylidin dargestellte Bromxylidin ist also auch mit diesem Producte identisch und somit seine Constitution in unzweifelhafter Weise nachgewiesen.

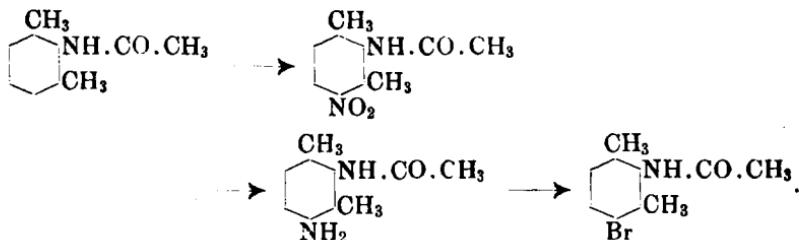
Dass das durch directes Bromiren erhaltene Bromxylidin vom Schmp. 47—48° von dem *vic.*-Bromxylidin, Schmp. 47—48°, verschieden ist, beweist weiter der Umstand, dass ein äquimolekulares Gemenge beider Körper sich beim Zerreiben in einem Achatmörser sofort verflüssigt. Die gebildete, leicht bewegliche Flüssigkeit erstarrt erst beim Eintauchen in eine Kältemischung und schmilzt wieder unregelmässig gegen 10—15°.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2679 [1885].

Monobromverbindungen des vic.-m-Xyliids.

Durch directes Bromiren des *vic.-m*-Xyliids in Eisessiglösung hatten wir ein in langen Nadeln krystallisirendes Bromderivat vom Schmp. 50—51° erhalten, dessen Acetverbindung bei 193—194° schmilzt¹⁾. Dasselbe ist auch von Fischer und Windaus erhalten worden, aber seine Constitution ist von denselben nicht bestimmt worden.

Um nun die Stellung des Broms in dieser letzteren Verbindung festzustellen, wurde behufs Vergleich mit derselben das acetylirte *m*-Bromderivat in folgender Weise dargestellt:



10 g *vic*-Acet-*m*-xylid vom Schmp. 176° werden fein gepulvert und unter starkem Umrühren bei — 15° langsam in 50 g rauchende Salpetersäure eingetragen. Man giesst in Wasser, filtrirt und krystallisiert aus Alkohol um. Das erhaltene 4-Nitro-2-acetylamido-1,3-xylol bildet schwach gelbliche Nadeln, die bei 167—168° schmelzen²⁾.

2 g dieser Verbindung werden mit 4 g Zinkpulver fein zerrieben und mit einer Lösung von 16 g 50-prozentiger Essigsäure in 200 ccm Wasser versetzt. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt nach beendeter Reduction und fügt bei + 10° 8.6 ccm 1/1-normaler Natriumnitritlösung hinzu. Man lässt einige Zeit stehen und giesst sodann die Diazolösung in eine vorher bereitete Kupferbromatlösung aus 2.8 g Kupfervitriol, 5.6 g Bromkalium, 2 g Kupferspänen, 1 g concentrirter Schwefelsäure und 16 g Wasser. Man erwärmt auf dem Wasserbade und filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab, welcher aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Das so erhaltene 4-Brom-2-acetylamido-1,3-xylol bildet mikroskopisch kleine, weisse Nadeln, die bei 136° schmelzen, also nicht identisch sind mit dem oben erwähnten Bromacetylderivat vom Schmp. 193—194°. Diese letztere Verbindung leitet sich demnach vom 5-Brom-2-amido-1,3-xylol ab.

0.1662 g Sbst.: 0.1302 g AgBr.

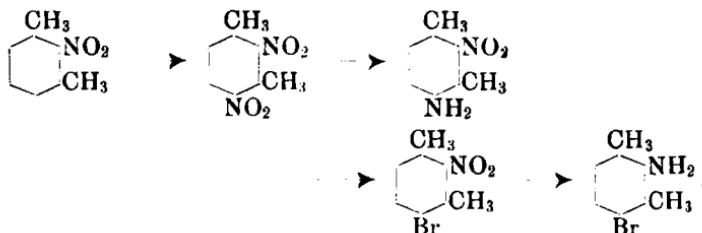
$C_{10}H_{12}ONBr$. Ber. Br 33.06. Gef. Br 33.33.

¹⁾ Vergl. E. Fischer und A. Windaus, diese Berichte 33, 1974 [1900].

²⁾ Noëting und Stoecklin, diese Berichte 24, 568 [1891].

Verschiedene Versuche, das Acetylderivat behufs Darstellung der freien Base zu verseifen, führten zu keinem befriedigenden Resultate.

Das freie Bromxylidin wurde daher in folgender Weise gewonnen:



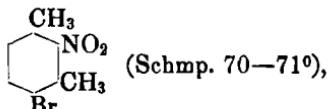
60 g 2-Nitro-1,3-xylol werden in 320 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei ca. $+15^\circ$ mit einem Gemisch von 40 g concentrirter Salpetersäure und 80 g concentrirter Schwefelsäure nitriert. Der entstandene Krystallbrei wird kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen in Wasser gegossen. Man filtrirt und erhält nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol das vollständig reine 2,4-Dinitro-1,3-xylol in Form von glänzenden, weissen Blättchen, die bei $83-84^\circ$ schmelzen¹⁾.

59 g dieses Körpers werden in 300 ccm mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol gelöst und unter Einleiten von Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sich die theoretische Menge Schwefel (29 g) ausgeschieden hat. Die Reaction geht sehr langsam vor sich und dauert etwa 12 Stunden. Da das Ammoniak hierbei schnell entweicht, empfiehlt es sich, alle 2 Stunden vom ausgeschiedenen Schwefel zu filtriren, die Hälfte des Alkohols abzudestilliren und durch dieselbe Menge ammoniakalischen Alkohol zu ersetzen. Nach beendigter Reaction wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in einen Liter verdünnter Salzsäure (1:4) gegossen. Man kocht während einiger Minuten, filtrirt vom ungelöst gebliebenen Schwefel und zersetzt das nach dem Erkalten ausgeschiedene salzaure Nitroxylidin mittels Ammoniak. Das gebildete 2-Nitro-4-amido-1,2-xylol krystallisiert aus Alkohol in langen, goldglänzenden Nadeln, die bei $81-82^\circ$ schmelzen.

25 g dieses Nitroxylidins werden mit etwas Wasser zu einem möglichst feinen Brei angerührt und mit 500 g Wasser und 80 g concentrirter Schwefelsäure versetzt. Man diazotiert mit 75 ccm $2\text{/}1\text{-n}$ -Natriumnitrit und trägt die Diazolösung in eine entsprechend vorbereitete Kupferbromürlösung ein. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und destilliert das Bromnitroxylol mit Wasserdämpfen über.

¹⁾ Grevink, diese Berichte 12, 5422 [1879].

Das 4-Brom-2-nitro-1,3-xylol,



krystallisiert aus Alkohol in schönen, schwach gelblichen Prismen, die bei 70—71° schmelzen.

0.2370 g Sbst.: 0.1912 g Ag Br.

C₈H₆O₂N Br. Ber. N 34.34. Gef. N 34.47.

15 g dieses Productes werden behufs Reduction in etwas Alkohol gelöst und in eine Lösung von 50 g Zinnsalz in der gleichen Menge Salzsäure eingetragen. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und erhält aus der mit Wasser verdünnten und alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Destillation mit Wasserdampf ein leichtes, farbloses Oel, welches auch in der Kälte nicht erstarrt. Man extrahiert daher mit Benzol, trocknet und unterwirft das Product der fractionirten Destillation im Vacuum. Nach zweimaliger Destillation erhält man daraus das reine

4-Brom-2-amido-1,3-xylol

in Form einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 146—147° siedet. Beim Eintauchen in eine Kältemischung erstarrt das Product in glänzenden weissen Nadeln, welche constant bei 21.5° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0.3079 g Sbst.: 0.2900 g Ag Br.

C₈H₁₀N Br. Ber. Br 40.0. Gef. Br 40.07.

Durch Acetylierung liefert der Körper das bereits schon oben erwähnte

4-Brom-2-Acetyl amido-1,3-xylol

vom Schmp. 136°.

0.0871 g Sbst.: 4.6 ccm N (15°, 744 mm).

C₁₀H₁₂ON Br. Ber. N 5.79. Gef. N 6.05.

Das in *para*-Stellung zur Amidogruppe bromirte isomere Derivat wurde, wie bereits oben angedeutet, durch directe Bromirung des *vic.-m*-Xylidins in Eisessiglösung erhalten.

6 g *vic.-m*-Xyldin werden in 80 g Eisessig gelöst und bei + 10° mit einer Lösung von 8 g Brom in 30 g Eisessig versetzt. Das Brom entfärbt sich sofort unter Ausscheidung eines dicken, weissen Niederschlags, welcher filtrirt und abgesaugt wird. Dieser Körper, welcher das bromwasserstoffsaure Salz des Bromxylidins darstellt, löst sich in wenig Wasser, scheidet aber bei Zusatz von weiteren Mengen Wasser die freie Base aus.

Man vervollständigt die Fällung durch Zugabe von etwas Ammoniak, filtrirt und krystallisiert das ausgeschiedene Product aus Alkohol um.

Das 5-Brom-2-amido-1,3-xylo¹⁾) krystallisiert aus Alkohol in langen, feinen, weissen Nadeln, die bei 50—51° schmelzen. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Das 5-Brom-2-Acetyl amido-1,3-xylo bildet, aus Alkohol krystallisiert, kleine, weisse Nadeln, die bei 193—194° schmelzen.

0.2056 g Sbst.: 10.8 ccm N (14°, 742.5 mm).

$C_{10}H_{12}ONBr$. Ber. N 5.79. Gef. N 6.03.

Bromiert man *vic*. Acetyl xylid in eisessigsaurer Lösung, so erhält man ein Product, welches die Zusammensetzung des Monobromacetoxylides zeigt, sich aber durch seinen unregelmässigen Schmelzpunkt als ein Gemisch charakterisiert. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich das bei 193—194° schmelzende Acetyl derivat leicht rein isolieren; daneben wurde ein anderes gegen 126—130° schmelzendes Derivat erhalten, welches das vicinale, bei 136° schmelzende Bromxylid in noch nicht ganz reiner Form darstellt.

Da es auf dem oben angegebenen Wege leicht rein zu erhalten ist, wurde auf seine Gewinnung hier weiter kein Gewicht gelegt.

Bei 0° bilden sich die beiden Verbindungen in ungefähr gleicher Menge; bei 15° entsteht mehr der niederschmelzende Verbindung.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

345. Eugen Bämberger und Thor Scheutz: Ueber die Oxydation des Benzylamins.

(Eingegangen am 29. Juni 1901.)

Im Anschluss an die (zum Theil noch unveröffentlichten) Untersuchungen²⁾ über die Oxydation aromatischer Basen haben wir auch das Verhalten aliphatischer Amine gegenüber dem Caro'schen Reagens studirt und zunächst — nach Erledigung einiger Vorarbeiten³⁾ — das Benzylamin in Angriff genommen. Die Oxydation der Fettbasen (Benzylamin, Methylamin, Aethylamin . . .) erfolgt sehr viel langsamer, als die ihrer zunächst entstehenden Oxydationsproducte, daher es meist mit Schwierigkeiten verknüpft ist, letztere in erheblicher Menge festzuhalten. Im Allgemeinen bleibt ein Theil des Amins unver-

¹⁾ Vergl. E. Fischer u. A. Windaus, diese Berichte 33, 1974 [1900].

²⁾ Diese Berichte 31, 1522, 2638 [1898]; 32, 342, 1675, 1882 [1899]; 34, 12 [1901].

³⁾ Diese Berichte 33, 1782 [1900]; 34, 2023 [1901].