

N-Acetyl-sulfurylindoxyl (Formel VIII).

10 g Sulfurylindoxyl wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser gefällt, abfiltriert und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Farblose Prismen, die bei 136° schmelzen.

0.1615 g Sbst.: 0.3008 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.1366 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 765 mm).

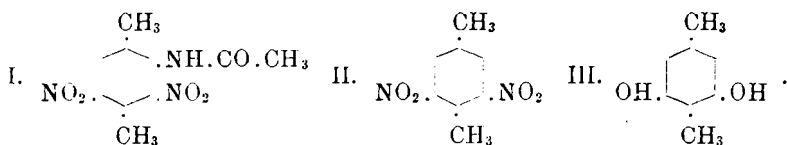
C₉H₉O₃NS (211). Ber. C 51.18, H 4.26, N 6.63.
Gef. » 50.79, » 4.75, » 6.40.

61. Adolf Sonn: Über die Darstellung von β-Orcin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 18. Februar 1916.)

Bei der Synthese von β-Orcin (III.) ging v. Kostanecki¹⁾ vom *p*-Xylol aus. Es gelang ihm, das durch Nitrierung entstandene Gemisch der Isomeren über die Nitramine zu trennen, und aus dem *m*-Nitramino-*p*-xylol erhielt er durch Reduktion und Diazotierung das *p*-Xylorcin.



Für die Bereitung größerer Mengen von einheitlichem β-Orcin zu synthetischen Versuchen ist dieser Weg nicht geeignet; man benutzt besser *p*-Xylidin²⁾ als Ausgangsmaterial. Acetyl-*p*-xylidin nimmt bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure in der Kälte sehr leicht zwei Nitrogruppen auf, und es entsteht sehr reines *m*-Dinitro-*p*-xylol (II.), wenn man nach der Abspaltung des Essigsäurerestes die

¹⁾ B. 19, 2318 [1886].

²⁾ Für gütiges Überlassen einer größeren Menge von *p*-Xylidin bin ich der Firma Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. zu bestem Dank verpflichtet.

Aminogruppe durch Wasserstoff ersetzt; das gelingt sehr glatt nach der Methode von Witt¹⁾, schwer lösliche Nitramine in konzentrierter Salpetersäure zu diazotieren.

Die Versuche, vom *m*-Dinitro-*p*-xylidin zu der noch unbekannten β -Orcin-carbonsäure zu kommen, wurden durch den Ausbruch des Krieges unterbrochen.

m-Dinitro-*p*-acetyl-xylidin (I).

100 g rohes Acetylxyldid werden in kleinen Portionen in 600–800 ccm rauchender Salpetersäure unter Kühlung eingetragen. Man gießt auf Eis und saugt die fast weiße Krystallmasse ab. Nimmt man weniger Salpetersäure, so ist das Produkt schwach bräunlich gefärbt. Nahezu theoretische Ausbeute. Für die Weiterverarbeitung ohne weiteres geeignet.

Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man weiße, sehr feine Nadeln vom Schmp. 228° (unkorr.). Sie sind löslich in verdünnter Natronlauge.

0.2376 g Sbst.: 34.0 ccm N (18°, 759.5 mm, 33 % KOH).

$C_{10}H_{11}O_5N_3$ (253.11). Ber. N 16.61. Gef. N 16.57.

Ein unreines Dinitroprodukt war wahrscheinlich der von Schumann²⁾ als Mononitro-*p*-acetylxyldid beschriebene Körper vom Schmp. 192°, der sich aus Wasser als »gelbliche, moosartige Vegetation« abschied. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhielt ich auch weniger reine Produkte mit niedrigerem Schmelzpunkt. Da Schumann keine Analyse gemacht hat, ist der von Witt, Noelting und Forel³⁾ angegebene Schmp. (166°) des analysierten Mononitro-acetyl-*p*-xylidins jedenfalls der richtigere.

m-Dinitro-*p*-xylidin, $C_6H(CH_3)_2^{1.4}(NO_2)_2^{3.5}(NH_2)^2$.

100 g Acetyl-*m*-dinitro-*p*-xylidin werden mit 1 l Alkohol und 300 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:2) am Rückfluß 6–7 Stunden erhitzt. Die Acetylverbindung geht allmählich in Lösung, und nach einigen Stunden beginnt schon in der Hitze die Abscheidung der freien Nitroamino-Verbindung in schönen, gelbbraunen Nadeln. Sie besitzen den von Noelting und Geißmann⁴⁾ angegebenen Schmp. (202–203°). Die Ausbeute ist sehr gut.

¹⁾ B. 42, 2953 [1909].

³⁾ B. 18, 2667 [1885].

²⁾ B. 11, 1538 [1878].

⁴⁾ B. 19, 145 [1886].

m-Dinitro-*p*-xylol (II).

In konzentrierte Salpetersäure ($d = 1.49$) leitet man in der Kälte Schwefeldioxyd ein, bis die Gewichtszunahme etwa $\frac{1}{3}$ der Salpetersäure beträgt. In 320 g der Lösung werden 80 g *m*-Dinitro-*p*-xylidin langsam unter guter Kühlung in einer Kältemischung eingetragen. Man gießt auf Eis und bringt das zum Teil ausgeschiedene Diazoniumsulfat durch Wasser in Lösung. Nach Zusatz von etwas Alkohol und Kupfersulfatlösung erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat; das *m*-Dinitro-*p*-xylol scheidet sich in quantitativer Ausbeute schön krystallisiert aus. Es schmilzt bei 124° .
