

89794.

Ueber
Nitro- und Amidoderivate
des Metaxylois.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Magisters der Chemie

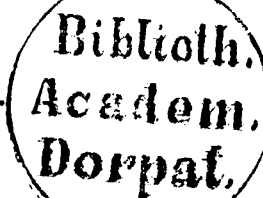
verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten physiko-mathematischen Facultät der
Kaiserl. Universität zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Edelhard Grewingk.



Biblioth.
Academ.
Dorpat.

Ordentliche Opponenten:

Prof. Dr. C. Schmidt. Doc. Dr. J. Lemberg. — Prof. Dr. B. Brunner.

DORPAT.

1886.

1877

Gedruckt mit Genehmigung der physiko-mathematischen Facultät,
Dorpat, den 27. November 1886.

Nr. 214.

Deccan: Wehrmann.

D 87976

Vorliegende Arbeiten wurden im Herbst 1883 begonnen und im Sommer 1884 beendet. Die Anregung dazu verdanke ich Herrn Professor Dr. E. Nölting, der mich aufforderte, die Dinitroderivate der drei isomeren Xylole und die aus denselben ableitbaren Nitroxylidine, Diamine und Trinitrokörper und Triamine zu untersuchen. Leider konnte ich meine Arbeiten nicht weiter ausdehnen als auf das Metaxylole, da dieselben viel mehr Zeit erforderten, als anfangs vorauszusehen war, und musste daher das Ortho- und Paraxylole bei Seite lassen. Ausser der Anregung zur Arbeit hat mir Dr. Nölting auch während der Dauer der Untersuchungen stets das regste Interesse an denselben bewahrt und mir zu jeder Zeit mit seinem Rathe zur Seite gestanden. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich hiermit Herrn Dr. Nölting meinen wärmsten Dank sage.

Zur Darstellung der Nitroderivate bediente ich mich eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure unter gleichzeitiger besonderer Berücksichtigung der Temperaturverhältnisse bei der Nitrirung und hoffte auf diese Weise die bisherigen Angaben über die Dinitroderivate vervollständigen zu können.

Ein anderer Umstand liess diese Arbeit noch an Interesse gewinnen. Erst seit O. Jacobsen¹⁾ die Anwesenheit des Orthoxylole im Steinkohlentheerxylole mit Sicherheit nachgewiesen und eine Methode zur Trennung der Isomeren aus ihrem Gemisch angegeben hatte, war es möglich, hinreichend reines Ausgangsmaterial zu den Arbeiten zu gewinnen. Eine scharfe Trennung wird nun zwar leider auch nach diesem Verfahren nicht erreicht, da das nach demselben gereinigte

¹⁾ Berliner Berichte 1877, Bd. 10, S. 1010.

Metaxylole sowohl Ortho- als auch Paraxylole, allerdings nur in Spuren enthält. Für das Paraxylole wurde im hiesigen Laboratorium durch Dr. Nölting und Forel nachgewiesen, dass es durchaus nicht so unlöslich in concentrirter Schwefelsäure ist, wie dieses Jacobsen annimmt. Es wurden bei verschiedenen Versuchen bei längerer Berührung von concentrirter Schwefelsäure ganz bedeutende Mengen reinen Paraxyloles selbst bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gelöst, woraus sich ein geringer Gehalt desselben in dem nach dieser Methode dargestellten Metaxylole leicht erklärt. Will man ganz reines Metaxylole namentlich zum Nitriren haben, so dürfte die von Levinstein²⁾ angegebene Methode, welche eine Combination der von Tawildarow, Brückner und Jacobsen angegebenen ist, die geeignetste sein. Für andere Zwecke ist das auf diese Weise dargestellte Metaxylole nicht immer zu empfehlen, da sich dabei nach Versuchen von Nölting und Forel stets eine, wenn auch geringe Menge von Nitroverbindungen zu bilden scheint, die oft störend sein würde.

Die Schwierigkeiten, mit denen wir jetzt noch bei der Erlangung eines reinen Ausgangsmaterials zu den Untersuchungen über die Xylole anzukämpfen haben, belehren uns aber darüber, dass die früheren Forscher ihre Arbeiten zum Theil wenigstens mit Gemischen, welche die isomeren Xylole in verschiedenen Verhältnissen enthielten, unternommen haben dürften. Wünschenswerth erscheint es daher, dass die betreffenden älteren Arbeiten unter den jetzigen vortheilhafteren Bedingungen wiederholt und erweitert werden, um zu einer gründlichen und genauen Kenntniss der Xylole und ihrer Derivate zu gelangen.

Ausser von Jacobsen sind nun besonders in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium die Xylole durch Dr. Nölting und Forel einem eingehenden Studium unterzogen worden und sollten sich meine Arbeiten jenen anschliessen.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich ein sehr reines Metaxylole von Langfeld und Reuter vom Siedepunkte 138° (i.D.) bei 739^{mm} Barometerstand, welches hier von Dr. Nölting und

²⁾ Berliner Berichte 1884, Bd. 17, S. 444.

Forel untersucht worden war und Ortho-, sowie Paraxylole in so geringen Spuren enthielt, dass dieselben unberücksichtigt bleiben konnten.

Ich behandelte zuerst das Metaxylole nach Fittig³⁾ mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade und erhielt, wie er, neben sehr wenig Mononitroxylol ein schön kristallisirendes Dinitroxylol vom Schmelzpunkt 93°. Dieses Dinitroxylol mit einem Gemisch von conc. Schwefelsäure 66° Bé und rauchender Salpetersäure 48° Bé erwärmt, gab ein Trinitroxylol, Schmelzp. 176°, das dem Fittig'schen entsprach.

Nun nahm ich 20gr. Xylol und behandelte sie mit einem Gemisch von 100 gr. H₂SO₄ und 60 gr. rauchender HNO₃, indem ich ohne Abkühlung sehr vorsichtig die Mischung der Säuren in das Xylol einfliessen liess. Es entwickelten sich keine rothen Dämpfe, die Temperatur stieg jedoch zuweilen bis gegen 40°. Das ganze Gemisch stand circa 24 Stunden, wurde in etwa das 10fache Volum Wasser gegossen und schieden sich daraus die Nitroverbindungen nach dem Erkalten in festen Massen aus. Die abfiltrirte feste Masse wurde zuerst mit ammoniakhaltigem, sodann mit reinem Wasser gut ausgewaschen und unter einer Presse stark ausgepresst, wobei ausser dem Wasser noch die grösste Menge des vorhandenen flüssigen Mononitroxylols entfernt wurde. Die trockene Masse wurde auf dem Wasserbade in nicht zu viel Alkohol gelöst, um das wahrscheinlich als Nebenprodukt entstandene Trinitroxylol zu trennen, dieses heiss abfiltrirt und das Filtrat zum Kristallisiren weggestellt. Der in Alkohol ungelöste Theil, noch ein paar Mal mit demselben Lösungsmittel behandelt, ergab eine kleine Menge ganz reinen Trinitroxylols, Schmelzp. 176°, etwa 5% der ursprünglichen festen abgepressten Substanz. Der aus der alkoholischen Lösung nach mehrstündigem Stehen auskristallisirte Theil wurde abfiltrirt und so das in Alkohol sehr leicht lösliche Mononitroxylol fast vollständig entfernt. Die getrocknete kristallinische Masse zeigte einen Schmelzpunkt von circa 70°. Darin also noch Spuren des Mononitroxylols vermuthend, wurde die Masse noch mehrmals umkristallisirt, zeigte aber

³⁾ Annalen d. Chemie u. Pharm. 1868, Bd. 148, S. 5.

nach der Kristallisation immer ungefähr denselben Schmelzpunkt, nur sehr wenig steigend, obgleich alles Mononitroxylol schon längst entfernt sein musste.

Um ganz sicher zu sein, dass kein Mononitrokörper mehr vorhanden sei, wurden ein paar Stickstoffbestimmungen gemacht und gaben dieselben folgende Resultate:

Berechnet		Gefunden	
		I	II
C ₈ —	96		
H ₈ —	8		
N ₂ —	28	14,28	14,30
O ₄ —	64		
	196	100	

Daraus gieng hervor, dass ich es jedenfalls mit Dinitrokörpern zu thun hatte, wahrscheinlich aber mit einem Gemisch von isomeren.

Ich kristallisirte desshalb fraktionirt aus Alkohol um, und es gelang mir, durch häufige Kristallisationen allmählig gegen 50 % der ursprünglichen Masse als Dinitroxylol, schmelzend bei 93°, auszuschneiden. Als Rest erhielt ich einen Körper, welcher um circa 61° schmolz und den ich für das gesuchte Isomere hielt, vielleicht noch mit unbedeutenden Spuren des bei 93° schmelzenden vermengt, die ich hoffte auch noch leicht entfernen zu können, sobald ich mir mehr Material zubereitet hätte. Indem ich nun mir weitere Mengen von Dinitroxylol darstellte, wollte ich dabei zu gleicher Zeit Versuche darüber machen, ob sich nicht die Bedingungen finden liessen, unter denen sich vielleicht nur das bei circa 61° schmelzende Dinitroxylol bildet. Zu diesem Zwecke machte ich zunächst zwei Versuche. Ich vermehrte in dem einen Falle die Menge der Schwefelsäure im Verhältniss zur Salpetersäure um ein Bedeutendes; im andern Falle verminderte ich die Menge der Schwefelsäure und vermehrte die Menge der Salpetersäure. Wenn ich den vorher beschriebenen Versuch mit *a* bezeichne und diese beiden mit *b* und *c*, so stellt sich das Verhältniss wie folgt dar:

<i>b</i>		<i>a</i>		<i>c</i>	
20 Theile Xylol		20 Theile Xylol		20 Theile Xylol	
200 »	H ₂ SO ₄	100 »	H ₂ SO ₄	60 »	H ₂ SO ₄
60 »	HNO ₃	60 »	HNO ₃	100 »	HNO ₃

Das Resultat des, im Uebrigen ganz unter denselben Bedingungen wie bei *a* angegeben, gemachten Versuches *b*, war eine starke Vermehrung des Trinitroxylols, eine Abnahme des Mononitroxylols und eine Vermehrung des bei circa 61° schmelzenden Dinitrokörpers gegenüber dem bei 93° schmelzenden. Der Versuch *c* gab dagegen gerade entgegengesetzte Resultate. Es fand sich kein Trinitroxylol, viel Mononitroxylol und eine Verminderung des niedriger schmelzenden Dinitroxylols gegenüber dem bei 93° schmelzenden.

Zieht man nun die Fittig'sche Darstellungsweise des Dinitroxylols mit in Betrachtung, so geht daraus deutlich hervor, dass es entschieden die Wirkung der Schwefelsäure ist, die die Bildung des niedriger schmelzenden Dinitrokörpers veranlasst. Es geht ferner hervor, dass unter den Bedingungen wenigstens, unter denen obige Versuche angestellt wurden, es unwahrscheinlich ist, nur das niedriger schmelzende Dinitroxylol allein zu erhalten, selbst durch noch grössere Vermehrung des Schwefelsäure-Zusatzes.

Da nun anzunehmen war, dass die bei diesen Versuchen stets stattgefundenen, ziemlich starke Temperaturerhöhung beim Zusetzen der Säuremischung die Bildung des Trinitroxylols auf Kosten der beiden Dinitroverbindungen und vielleicht gerade der niedriger schmelzenden veranlasst habe, so unternahm ich den Versuch, die Nitrirung unter Abkühlung vorzunehmen, und zwar zuerst unter nicht zu starker, um nicht zu viel Mononitroxylol zu erhalten. Ich wählte dazu die folgenden Verhältnisse:

20 Theile Xylol	
140 »	H ₂ SO ₄
60 »	HNO ₃

und stellte das Gefäss, in welchem sich das Xylol befand, in fliessendes Wasser von 9—10°. Die Temperatur stieg in Folge dessen nie über 20°. Als Resultat ergab sich eine Verminderung des Trinitro- und Mononitroxylols und eine

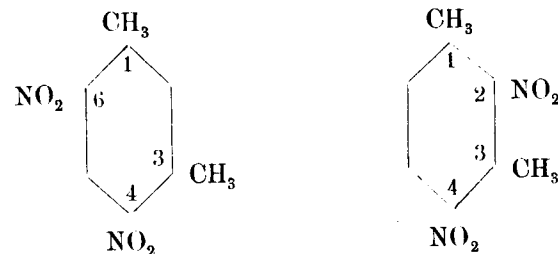
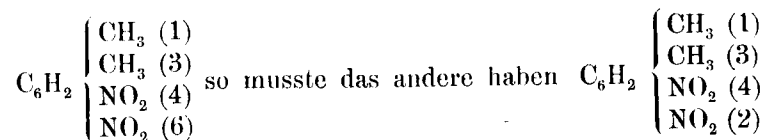
Vermehrung zu Gunsten des niedriger schmelzenden Dinitro-
körpers gegenüber dem anderen. Dieses Resultat veranlasste
mich nun noch zu einem letzten Versuch. Ich nitrierte unter
möglichst starker Abkühlung, und zwar indem ich auch
eine grössere Menge Substanz nahm.

100 gr. Xylol
700 gr. H_2SO_4 von 66° Bé
300 gr. HNO_3 von 48° Bé

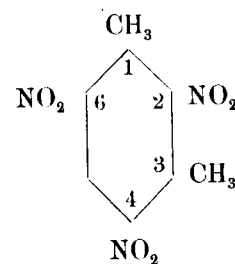
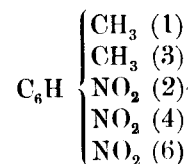
Das Nitriren wurde in der Kältemischung von Eis und
Kochsalz vorgenommen und liess ich die ebenfalls auf 0°
gekühlte Säuremischung so langsam zufließen, dass die
Temperatur nur ein paar Mal als Maximum 8° erreichte, sonst
aber im Durchschnitt zwischen $3-6^\circ$ schwankte. Die Opera-
tion dauerte bei 100 gr. Xylol circa 20 Stunden.

Das Resultat war neben ziemlich viel Mononitroxylol
fast gar kein Trinitroxylol und erhielt ich schon nach ein
paar fraktionirten Kristallisationen, bei denen etwa 5% der
festen Masse als das bei 93° schmelzende Dinitroxylol aus-
geschieden wurde, die Hauptmasse mit dem Schmelzpunkt 61° .
Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, dass die Ernied-
rigung der Temperatur einen grossen Einfluss zu Gunsten
der Bildung des niedriger schmelzenden Dinitrokörpers aus-
übt, dass aber auch hier noch nicht alle Bedingungen erfüllt
waren, um ausschliesslich nur dieses eine Produkt zu er-
halten. Wie sich aus dem weitem Verlauf der Arbeiten
zeigen wird, war dieses Ziel sogar noch recht weit entfernt
und ist es leicht möglich, dass sich beim Nitriren mit dem
Säuregemisch stets beide Körper bilden werden, nur quan-
titativ wechselnd, je nach dem Verhältniss der Säuren und
der Höhe der eingehaltenen Temperatur. Um nun einigen
Aufschluss über die Constitution der beiden isomeren Körper
zu erhalten, behandelte ich jeden für sich mit einem Gemisch
von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf dem
Wasserbade und fand, dass beide ein und dasselbe Trinitro-
xylol vom Schmelzpunkt 176° gaben.

Hatte das eine Dinitroxylol die Constitutionsformel:



Denn beide gaben so das Trinitroxylol von der Formel:



Beides waren somit Metadinitrometaxylole.

Da ich erwartete, durch Reduktion der beiden verschie-
den schmelzenden Dinitrokörper, selbst wenn der niedriger
schmelzende auch noch nicht ganz rein, sondern ein Gemisch

des bei 93° schmelzenden mit einem andern sein sollte, verschiedene Nitroxylidine und Diamine zu erhalten, so nahm ich von jedem der Körper eine gleiche Menge, 25 gr., löste dieselben in ammoniakhaltigem Alkohol und leitete unter beständigem Erhitzen auf dem Wasserbade einen Strom von Schwefelwasserstoff ungefähr sechs Stunden lang hindurch, indem ich von Zeit zu Zeit immer wieder ammoniakalischen Alkohol zusetzte. Darauf destillirte ich den Alkohol fast vollständig ab, kochte den Rückstand mit Salzsäure aus, verdünnte mit Wasser, kochte nochmals, filtrirte den ungelösten Theil, den ich seinem Aeussern nach für Schwefel hielt, ab und versetzte das Filtrat nach dem Erkalten mit Soda. Das ausgefallte Nitroxylidin wurde aus Alkohol umkristallisirt und der Schmelzpunkt bestimmt. Ich fand zu meinem Erstaunen, dass ich aus beiden verschiedenen schmelzenden Dinitrokörpern Nitroxylidine erhalten hatte, die ein- und denselben Schmelzpunkt zeigten, nämlich 123°, wie ihn Fittig⁴⁾ für das aus dem bei 93° schmelzenden Dinitroxylol dargestellten Nitroxylidin angibt. Auch in Farbe und Kristallform stimmten sie vollkommen überein. Um mich noch genauer zu überzeugen, ob ich es mit einem und demselben Körper zu thun hatte, stellte ich aus jedem dieser Nitroxylidine ihre Acetylverbindungen dar.

Auch die schön kristallisirenden Acetylverbindungen erwiesen sich identisch; bei gleicher Kristallform zeigten sie denselben Schmelzpunkt von 159—160°. Es war demnach offenbar dasselbe Nitroxylidin, das ich aus den beiden Dinitrokörpern erhalten hatte.

Die Analysen des Nitroacetylids ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀ — 120	57,69	57,53
H ₁₂ — 12	5,77	5,91
N ₂ — 28	13,63	13,63
O ₃ — 48		
	208	100

⁴⁾ Annalen d. Chemie u. Pharm. 1868, Bd. 147, S. 18.

Aufgefallen war mir bei der Reduktion der beiden Dinitrokörper, dass ich bei gleicher Menge und bei sonst gleichen Bedingungen, aus dem niedriger schmelzenden weniger Nitroxylidin erhalten hatte, wie aus dem andern.

Zur Darstellung der Diamine nahm ich wiederum gleiche Mengen, 25 gr., der beiden Dinitrokörper. Die Reduktion wurde vermittelt einer frisch dargestellten Zinnchlorürlösung bewirkt, in welche die fein gepulverte Substanz eingetragen wurde. Darauf wurde circa 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das gebildete Zinnchlorid wurde durch Zusatz von Zinn wiederum zu Zinnchlorür reducirt und endlich das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Um Oxydation der sich an der Luft bereits leicht oxydirenden Diamine zu verhindern, wurde das zur Entfernung der freien Salzsäure nothwendige häufige Eindampfen der schliesslich nur noch wenig zinnhaltigen und endlich zinnfreien Lösung in einer Retorte unter beständigem Einleiten eines Schwefelwasserstoffstromes bewirkt.

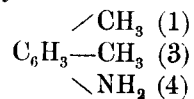
Ich erhielt auf diese Weise die Diamine als ganz zinnfreie, fast weisse Salze.

Reaktionen, die ich mit beiden Salzen machte, wiesen darauf hin, dass es beides Metadiamine seien. Mit Natriumnitrit gaben beide Bismarckbraun, mit Diazobenzolchlorid Chrysoidine; nur fiel mir auf, dass die Nuancen der Farbstoffe so wenig oder gar nicht verschieden waren, während sich bei der verschiedenen Constitution, die bei beiden Diaminen anzunehmen war, auch bedeutende Unterschiede in dieser Beziehung erwarten liessen.

Um die freien Basen darzustellen, löste ich die Salze in Wasser, setzte Natriumbicarbonat hinzu und schüttelte die Lösung mit alkoholfreiem Aether aus. Die mit Chlorkalium gut entwässerte Lösung wurde unter dem Exsikator über Schwefelsäure verdunstet. Ich erhielt so die Base als einen beinahe weissen, nur wenig bräunlich gefärbten Körper. Wider Erwarten erhielt ich auch hier bei Bestimmung des Schmelzpunktes bei beiden Diaminen einen ziemlich gleichen zwischen 100—102°. Um ganz reine Diamine darzustellen, sublimirte ich dieselben und erhielt sie in sehr schönen, weissen Nadeln, die sich auch nach mehreren Monaten, in

einem verschlossenen Glase aufbewahrt, ebenso weiss zeigten, also wohl sehr rein sein mussten, da sich gewöhnlich Diamine schon bei den geringsten Verunreinigungen sehr leicht bräunen. Beide Diamine zeigten wieder einen und denselben Schmelzpunkt von 104°.

Da nun der Schmelzpunkt 104° auch nicht mit dem von Fittig⁵⁾ für das, aus dem bei 93° schmelzenden Dinitroxylol dargestellte, Diamin angegebenen übereinstimmte, so nahm ich zur Controlle noch zwei Reduktionen vor, und zwar die erste mit dem von mir aus dem bei 93° schmelzenden Dinitroxylol erhaltenen Nitroxylidin vom Schmelzpunkte 123° und die zweite mit einem von Nötting und Collin⁶⁾ durch Nitrirung des Metaxylidins von der Constitution



erhaltenen Nitroxylidin vom Schmelzpunkt 123°. Die Reduktionen wurden in ganz gleicher Weise wie die der Dinitroxylole mit Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt. Aus den Diaminsalzen, welche dasselbe Aussehen wie die aus den Dinitrokörpern direkt erhaltenen und dieselben Farb-reaktionen mit denselben Nuancen mit NaNO_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCl}$ zeigten, wurden auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, die freien Basen dargestellt und sublimirt. Die Produkte beider Reduktionen zeigten wiederum denselben Schmelzpunkt 104°.

Es mussten demnach alle diese Diamine als das dem Dinitroxylol, Schmelzpunkt 93°, und dem aus demselben dargestellten Nitroxylidin, Schmelzpunkt 123°, entsprechende Diamin aufgefasst werden.

Die Analysen der freien Base ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C_8	— 96 70,59	70,49
H_{12}	— 12 8,82	8,97
N_2	— 28 20,59	20,62
	136 100	

⁵⁾ Annalen d. Chemie u. Pharm. 1868, Bd. 147, S. 20.

⁶⁾ Berliner Berichte 1884, Bd. 17, S. 265.

Da ich nun aus beiden so verschieden schmelzenden Dinitrokörpern, denn dass der niedriger schmelzende Körper ein Dinitrokörper ohne Beimengung von Mono- oder Trinitroxylol war, gieng aus den oben angeführten Analysen hervor, ein und dieselben Nitroxylidine und Diamine erhalten hatte, es aber sehr unwahrscheinlich war, dass zwei Dinitrokörper von so verschiedener Constitution ganz gleich schmelzende und dem Aeusseren und der Kristallform nach so gleiche Nitroxylidine und Diamine geben könnten und namentlich auch die Farbenreaktionen dieselben Nuancen zeigten, so musste ich wohl zu dem Schluss kommen, dass in dem bei circa 61° schmelzenden Dinitrokörper noch sehr viel von dem bei 93° schmelzenden, wahrscheinlich aber ziemlich wenig von dem anderen, die starke Herabsetzung des Schmelzpunktes verursachenden Körper, vorhanden sei, und dass diese geringen Mengen bei den verschiedenen Manipulationen der Reduktion und der Reinigung, die wohl immer mit Verlusten verknüpft sind, verloren gegangen wären oder sich vielleicht gar der Reduktion entzogen hätten.

Es war also die Aufgabe, diesen Körper rein darzustellen, was sich als eine sehr schwierige und langwierige Arbeit herausstellte, da in diesem Falle die Analyse keine Aufschlüsse geben konnte und andere sonst häufig anwendbare Operationen, wie Darstellung von Salzen, sowie fraktionirte Destillation, ganz ausgeschlossen waren. Es blieb nur das Mittel der fraktionirten Kristallisation, und auch diese bot in diesem Falle ungewöhnlich grosse Schwierigkeiten, da sich die beiden Dinitrokörper in ihrer Mischung durch ungemein gleiche Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln auszeichneten und auch grosse Neigung zeigten, immer wieder zusammen auszukristallisiren.

Nachdem ich mir nach der oben angeführten Methode unter starker Abkühlung eine grössere Menge des Gemisches der beiden Dinitrokörper dargestellt hatte, löste ich einen Theil auf dem Wasserbade in einem Kolben in so viel Alkohol, dass sich die Masse sehr bequem löste, dann hieng ich denselben frei in der Luft auf, um eine allmälige gleichmässige Abkühlung zu erzielen. Sobald ich das Gefäss auf einen Tisch stellte, erfolgte eine stärkere Abkühlung des

Bodens und es kristallisirte an demselben ein Gemenge beider Dinitrokörper aus. Nachdem die Lösung bis gegen 40° abgekühlt war, fing gewöhnlich eine Kristallbildung ziemlich gleichmässig im ganzen Kolben an; diese liess ich einige Zeit andauern, filtrirte dann rasch durch ein warmgehaltenes Leinwandfilter ab und presste die feste Masse aus. Die abgepresste Lösung fügte ich zum Filtrat, erwärmte den Kolben auf's Neue und verfuhr dann nochmals wie oben.

Proben der abgepressten Masse wurden über Schwefelsäure unter dem Exsikator getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt. War derselbe ungefähr 90° , so wurde das Produkt bei Seite gestellt; war er viel darunter, so wurde dasselbe wieder in den Kolben gegeben und gelöst, um zu grosse Verluste zu vermeiden. Nachdem ich drei oder vier Mal in dieser Weise einen Theil des höher schmelzenden und schwer löslichen Dinitrokörpers ausgeschieden hatte, wurde ein grosser Theil des Alkohols des Filtrats abdestillirt oder verdampft, von der auskristallisirenden Masse eine Probe genommen und der Schmelzpunkt bestimmt. Sodann wurde die ganze Masse wie oben in Alkohol gelöst und weiter behandelt.

Nachdem ich so mehrere Mal den Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden Produktes bestimmt hatte und auf einen Schmelzpunkt von $57-58^{\circ}$ hinuntergekommen war, machte ich wiederum eine Reduktion mit Schwefelwasserstoff in der Hoffnung, nun vielleicht zwei verschiedene Nitroxylidine nebeneinander zu erhalten, doch konnte ich auch dieses Mal nur das bei 123° schmelzende nachweisen.

Ich fuhr daher mit der fraktionirten Kristallisation fort und bemerkte nach einiger Zeit ein allmähliges Steigen der Schmelzpunkte auf 66 und 68° .

Hierauf liess ich einen kleinen Theil der alkoholischen Lösung an der Luft verdunsten und bemerkte nun, dass ich eine Mischung von zwei ganz verschiedenen Krystallformen vor mir hatte. Neben schönen nadelförmigen Krystallen zeigten sich eine Menge gut ausgebildeter schuppenartiger Blättchen. Da nach Fittig ⁷⁾ das bei 93° schmelzende Dini-

⁷⁾ Annalen d. Chemie u. Pharm. 1868, Bd. 147, S. 17.

troxylo in Nadeln kristallisirt, so konnte ich wohl vermuthen, dass die Blättchen den anderen gesuchten Körper repräsentirten. Es gelang mir, mechanisch einige gut ausgebildete Blättchen zu isolieren und den Schmelzpunkt zu bestimmen, sie zeigten $80-81^{\circ}$.

Da ich jetzt einen Anhaltspunkt hatte, setzte ich die fraktionirte Kristallisation fort und gelang es mir auch, nach vielen weiteren Kristallisationen ein Produkt zu erhalten, welches selbst unter einem Vergrösserungsglase nur schuppenförmige Blättchen und gar keine nadelförmigen Kristalle zeigte. Der Schmelzpunkt dieses Körpers zeigte jetzt konstant 82° und konnte ich annehmen, dass dieses der gesuchte reine Dinitrokörper sei.

Als weiterer Beweis war mir auch folgender Umstand. Als ich eine kleine Menge des obenerwähnten bei $66-68^{\circ}$ schmelzenden, aus einem Gemisch von Nadeln und Blättchen bestehenden Produkts mit Schwefelwasserstoff, wie oben, reducirt und den durch Soda ausgefällten Körper aus Alkohol umkristallisirte und den Alkohol in einer flachen Kristallschale langsam an der Luft verdunsten liess, bemerkte ich, dass sich zuerst dunkelrothe kompakte Kristalle und darauf neben denselben schöne goldgelbe Nadeln ausschieden. Es gelang mir auch hier, einige der rothen und einige der gelben Kristalle mechanisch von einander zu trennen; die rothen zeigten einen Schmelzpunkt von circa 120° und die gelben einen solchen von ungefähr 75° . Einige Tropfen Ligroin auf das Gemisch der beiden Körper gebracht, lösten die goldgelben Nadeln allmählig, während die dunklen Kristalle fast ganz unangegriffen blieben, selbst nach Zusatz von recht viel Ligroin. Diesen Umstand benutzte ich zur Trennung der beiden Nitroxylidine und es gelang mir, vermittelst des Ligroins das gelbe vollkommen rein zu erhalten, da das rothe, wenn auch nicht absolut unlöslich in demselben, so doch sehr schwer löslich war, während das andere, zwar auch nicht sehr leicht löslich, doch in grössern Mengen heissen Ligroins sich ziemlich vollständig löste und dann beim Erkalten in ungemein langen Nadeln auskristallisirte. Nachdem ich die gelben Kristalle sehr sorgfältig über Paraffin im Exsikator getrocknet und einen Theil noch aus Alkohol

und einen andern aus heissem Wasser umkristallisirt hatte, erhielt ich für das gelbe Nitroxylidin den Schmelzpunkt 78° . Das dunkelrothe, aus Alkohol zuerst auskristallisirende, in Ligroin und heissem Wasser fast unlösliche Nitroxylidin, zeigte nach dem Umkristallisiren aus Alkohol genau den Schmelzpunkt 123° .

Das bei 123° schmelzende Nitroxylidin, das auch in Farbe und Kristallform ganz dem von Fittig⁸⁾ beschriebenen entsprach, entstand also offenbar aus den nadelförmigen Kristallen bei der Reduktion des Gemisches der Dinitrokörper; daher musste das andere seinen Ursprung den schuppenförmigen Blättchen verdanken und ich hatte also in der Reduktion mit Schwefelwasserstoff ein Mittel gefunden, das wenn auch etwas langwierig und umständlich, so doch mit ziemlicher Sicherheit schon dem blossen Auge ermöglichte, eine Mischung beider Dinitrokörper auf den Gehalt an dem einen, sowie an dem andern zu prüfen. Es zeigte sich denn auch, dass jemehr durch die fraktionirte Kristallisation der Dinitrokörper die Anzahl der Blättchen gegenüber den Nadeln zunahm und je mehr sich der Schmelzpunkt 82° näherte, die rothen Kristalle im Reduktionsprodukt immer mehr schwanden und endlich aus dem bei 82° schmelzenden Dinitroxylol durch Reduktion nur noch die goldgelben Nadeln des bei 78° schmelzenden Nitroxylidins erhalten wurden. Hiermit schien mir denn auch der Beweis der Reinheit des bei 82° schmelzenden Dinitrokörpers geliefert zu sein.

Die Analysen des bei 82° schmelzenden Dinitroxylols ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C ₈ — 96	48,98	48,79
H ₈ — 8	4,08	4,21
N ₂ — 28	14,28	14,33
O ₄ — 64		
	196	100

Mit dem bei 82° schmelzenden reinen Dinitrokörper machte ich nun denselben Versuch wie oben, indem ich

⁸⁾ Annalen d. Chemie u. Pharm. 1868, Bd. 147, S. 18.

ihn mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade behandelte, und erhielt, wie zu erwarten war, das Trinitroxylol vom Schmelzpunkt 176 . Die oben für den bei 61° schmelzenden Körper in Bezug auf seine Constitution gezogenen Schlüsse fanden daher auch auf das bei 82° schmelzende Dinitroxylol ihre Anwendung.

Ein Versuch, die beiden isomeren Dinitrokörper durch fraktionirte Krystallisation vermittelt Eisessig zu trennen, gab viel ungünstigere Resultate, weil beide Dinitrokörper zu leicht löslich in demselben sind und ich schliesslich in einer sehr kleinen Menge des Lösungsmittels, nachdem ich schon einen grossen Theil des bei 93° schmelzenden Dinitrokörpers ausgeschieden hatte, noch eine grosse Menge des Gemisches gelöst behielt, von dem ich allerdings voraussetzen musste, dass es hauptsächlich aus dem niedriger schmelzenden bestand. Ich war genöthigt, die beiden Dinitroxylole durch Zusatz von Wasser aus ihrer Lösung auszufällen. Der Schmelzpunkt dieses Niederschlages war 58° ; er wurde, wie oben, mit Alkohol behandelt und kam ich dann schliesslich zu demselben Resultat wie dort, zu dem bei 82° schmelzenden Dinitrokörper. Jedenfalls ist dieser um ein Bedeutendes löslicher in Eisessig als der andere. Die reinen Dinitrokrystalle kristallisiren bei langsamer Verdunstung des Eisessigs beide in sehr grossen und schönen Kristallen aus, die den aus Alkohol erhaltenen der Form nach vollkommen entsprechen.

Wenn ich einen Schluss ziehen soll in Bezug auf die Menge, in der sich das bei 82° schmelzende Dinitroxylol neben dem anderen bei den unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuchen bildet, so kann dieses nur annähernd geschehen, da ich die nach den verschiedenen Darstellungsweisen erhaltenen Körper von circa 61° Schmelzpunkt vereinigte, um grössere Quantitäten zur fraktionirten Kristallisation zur Verfügung zu haben und da ferner bei den unzähligen Kristallisationen und Schmelzpunktbestimmungen, selbst bei der grössten Sorgfalt, nicht unbedeutende Verluste unvermeidlich waren. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass auch unter den günstigsten Bedingungen, bei Einhaltung

einer sehr niedrigen Temperatur und dem Verhältniss von Schwefelsäure und Salpetersäure zu einander und zur Menge der zu nitrirenden Substanz, wie sie bei dem zuletzt beschriebenen Versuche stattfanden, die Quantität des Dinitroxylois vom Schmelzpunkte 82° jedenfalls nicht mehr wie 25% des Gewichts der beiden resultirenden Dinitrokörper betragen hat. Daraus würde folgen, dass bei den anderen oben angeführten Versuchen die Menge desselben kaum 2—5% überstiegen haben dürfte.

Wie ich schon oben bei der gleichzeitigen Reduktion des bei circa 61° und des bei 93° schmelzenden Dinitroxylois in ammoniakalischer Alkohollösung vermittelst Schwefelwasserstoff erwähnte, erhielt ich in beiden Fällen ein und dasselbe Nitroxyloid vom Schmelzpunkte 123°, was natürlich sehr auffallen musste. Zu gleicher Zeit machte ich auch schon damals die Wahrnehmung, dass bei gleichen Mengen der Substanz und sonst gleichen Bedingungen die Ausbeute an Nitroxyloid aus dem niedriger schmelzenden eine geringere war als aus dem anderen. Diese mir damals unerklärlichen Erscheinungen haben sich bei den späteren vielfachen Reduktionen von Gemischen der beiden Dinitrokörper, die ich zur Controlle der Reinheit des bei 82° schmelzenden Dinitroxylois während seiner Darstellung durch fraktionirte Kristallisation machen musste, aufgeklärt. Es zeigte sich, dass das bei 82° schmelzende Dinitroxyloid um ein Bedeutendes schwerer reducirbar ist, als das bei 93° schmelzende, dass die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs unter den oben angegebenen Bedingungen viel längere Zeit bei dem einen Körper andauern muss, wie bei dem anderen, um gleiche Mengen derselben vollständig zu reduciren und dass in Gemischen derselben stets der bei 93° schmelzende Dinitrokörper zuerst reducirt und dann erst der andere angegriffen wird. Bei ungenügend langer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Gemische und namentlich wenn in denselben von dem niedriger schmelzenden Dinitroxyloid nur geringe Mengen vorhanden sind, kommt es daher vor, dass nur das höher schmelzende reducirt, das andere aber nach dem Auskochen mit Salzsäure und Wasser, weil in denselben gleich dem ausgeschiedenen Schwefel unlöslich, mit diesem zugleich abfiltrirt wird und so spurlos verloren geht.

Ein anderer Umstand trägt noch häufig dazu bei, das bei 78° schmelzende Nitroxyloid leicht übersehen zu lassen, namentlich wenn es in geringen Mengen vorhanden ist. Es ist nämlich bedeutend löslicher in heissem Wasser als das andere, und die erkaltete und filtrirte Lösung desselben lässt oft noch nach längerem Stehen allmählig ziemlich bedeutende Quantitäten in langen Nadeln auskristallisiren.

Hat man nun das Reduktionsprodukt, nachdem der Alkohol abdestillirt war, mit Salzsäure und Wasser ordentlich ausgekocht und so das salzsaure Salz der Nitroxyloide in Lösung gebracht, wobei man gewöhnlich nicht zu wenig Wasser anwendet, und fällt sodann mit Natronlauge, Ammoniak oder Soda die Basen aus, so erwärmt sich die Flüssigkeit trotz aller Vorsicht doch ein wenig und löst dann leicht etwas vom gelben Nitroxyloid, unter Umständen, wenn wenig vorhanden ist, alles auf. Gewöhnlich wartet man dann auch nicht so lange, bis die Flüssigkeit ganz kalt geworden ist, sondern filtrirt den Niederschlag bald ab und lässt das Filtrat dann unbeachtet bei Seite und kann somit zuweilen noch die letzten Spuren des bei 78° schmelzenden Nitroxyloids verlieren.

Durch diese hiermit beschriebenen Eigenschaften des bei 82° schmelzenden Dinitroxylois und des Nitroxyloids vom Schmelzpunkte 78° war das vollständige Fehlen des letzteren im Reduktionsprodukt des bei 61° schmelzenden Gemisches der beiden Dinitrokörper zu erklären.

Diese Erfahrungen gaben mir nun auch die Möglichkeit, grössere Mengen des gelben Nitroxyloids direkt aus dem Gemisch der beiden Dinitroxyloide zu erhalten, ohne erst das bei 82° schmelzende Dinitroxyloid rein darstellen zu müssen, was, wie oben gezeigt, mit grossem Zeit- und Materialverlust verbunden ist.

Zu diesem Zwecke kann man zwei Wege einschlagen. Man behandelt das Gemisch während sehr langer Zeit in ammoniakalischer Alkohollösung mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmung auf dem Wasserbade, bis beide Dinitrokörper vollständig reducirt sind. Versuche haben mir gezeigt, dass hierzu bei 5 gr. Substanz, wo die Körper in dem Verhältnisse vorhanden waren, wie ich sie in dem bei 61° schmel-

zenden Gemisch hatte, 4—5 Stunden nöthig waren. Bei 25 gr. bedurfte es 25—30 Stunden. Es ist dabei durchaus nöthig, von Zeit zu Zeit immer wieder ammoniakalischen Alkohol hinzuzufügen. Hält man die Reduktion für beendet und ist der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt, so behandelt man wie oben erwähnt mit Salzsäure und Wasser, lässt die Lösung abkühlen und filtrirt dann ab. Den ungelösten Rückstand giebt man wiederum in den Kolben und unterwirft ihn zur Vorsicht nochmals der Reduktion, um zu sehen, ob nicht noch unreducirtes Dinitroxylol, welches dann jedenfalls das bei 82° schmelzende ist, vorhanden sei.

Die Lösung der salzsauren Nitroxylidine wird mit Ammoniak oder Soda sehr vorsichtig, um Erwärmung möglichst zu vermeiden, bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, abgekühlt, filtrirt und das Filtrat aufbewahrt, um daraus sich etwa später noch absetzendes Nitroxylidin nicht zu verlieren.

Der Niederschlag, der aus einem Gemisch des bei 123° und bei 78° schmelzenden Nitroxylidins besteht, wird mit gerade so viel Alkohol als zu seiner Lösung erforderlich, auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 24 Stunden ist dann die Hauptmasse des bei 123° schmelzenden Körpers auskristallisirt; die abfiltrirte Lösung wird zur Trockene abgedampft und erhält man dann das andere Nitroxylidin ziemlich frei von jenem, doch recht stark verschmiert, denn es hat die Eigenschaft, bei längerer Berührung mit Alkohol sowohl, als mit Wasser, und namentlich beim Kochen mit denselben, sich ziemlich stark zu verschmieren, während dieses bei dem anderen nicht zu bemerken war. Die trockene Masse wird auf dem Wasserbade mehrere Mal mit Ligroin behandelt und auf diese Weise das gelbe Nitroxylidin derselben allmählig vollständig entzogen, da dasselbe, wie schon oben erwähnt, in Ligroin bedeutend löslicher ist wie das rothe. Zur vollständigen Reinigung ist es gut, das Nitroxylidin nochmals in Ligroin zu lösen und mit Thierkohle zu kochen.

Man kann auch in folgender Weise verfahren, um die beiden Nitroxylidine darzustellen und zugleich zu trennen.

Wie schon oben bemerkt, wird bei der Reduktion eines Gemisches der beiden Dinitrokörper stets zuerst das bei 123° schmelzende Nitroxylidin gebildet, während das andere einer viel längeren und stärkeren Einwirkung des Schwefelwasserstoffstromes bedarf. Man kann deswegen eine längere Zeit den Reduktionsprozess währen lassen, dann denselben unterbrechen, das gebildete Nitroxylidin mit Salzsäure und Wasser ausziehen und den unaufgelösten Rest von Neuem der Reduktion unterwerfen. Ich erhielt, nachdem ich eine Menge von 25 gr. des bei 61° schmelzenden Gemisches 6 Stunden lang der Einwirkung des Schwefelwasserstoffstromes ausgesetzt hatte, als Fällungsprodukt mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung nur Nitroxylidin vom Schmelzpunkt 123°. Das andere war entweder noch gar nicht oder in so geringen Mengen vorhanden, dass ich dasselbe nicht nachweisen konnte.

Wenn man mit grossen Massen eines Gemisches der beiden Dinitroxylole zu thun hat, so würde dieses letztere Verfahren vielleicht sehr zur Vereinfachung der Trennung der Nitroxylidine dienen können, besonders wenn man zuerst durch eine Reduktion von kleinen Quantitäten das Verhältniss der sich bildenden Nitroxylidine auch nur annähernd bestimmte. Auch die Darstellung des reinen bei 82° schmelzenden Dinitroxylols könnte möglicher Weise sehr erleichtert und beschleunigt werden, wenn man aus dem Gemisch durch Reduktion den grössten Theil wenigstens des anderen Dinitrokörpers entfernt.

Die Analysen dieses bei 78° schmelzenden Nitroxylidins ergeben:

	Berechnet	Gefunden
C ₈ — 96	57,83	57,62
H ₁₀ — 10	6,02	6,15
N ₂ — 28	16,87	16,98
O ₂ — 32		
	166	100

Zur genaueren Charakterisirung dieses Nitroxylidins stellte ich aus demselben das Nitroacetylid dar. Dasselbe erhielt ich in schönen langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 149°.

Die Analysen desselben ergaben:

Berechnet		Gefunden
C ₁₀ — 120	57,69	57,51
H ₁₂ — 12	5,77	5,94
N ₂ — 28	13,46	13,54
O ₃ — 48		
	208	100

Nachdem ich eine genügende Menge reinen Nitroxylidins vom Schmelzpunkt 78° dargestellt hatte, ging ich an die Darstellung des Diamins.

In eine Zinnchlorürlösung gab ich 15 gr. der Substanz. Wider Erwarten wollte die gelbe Lösung, selbst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade, sich durchaus nicht entfärben, während dieses bei der in ganz gleicher Weise vorgenommenen Reduktion des bei 123° schmelzenden Nitroxylidins bereits nach einigen Stunden vor sich gegangen war. Nachdem nach 12 Stunden dennoch keine merkliche Ver-änderung stattgefunden hatte, musste ich schliessen, dass die Einwirkung von Zinnchlorür eine zu schwache oder wenigstens eine sehr langsame sei. Ich fügte deshalb zur Lösung noch eine bedeutende Menge Zinn und Salzsäure und setzte die Erwärmung fort. Die erwartete Wirkung trat nun auch sehr bald ein und schon nach einigen Stunden konnte ich zur Weiterverarbeitung der Lösung und zur Entfernung des Zinns schreiten, was ganz wie oben beschrieben geschah.

Als Endprodukt erhielt ich, wie auch bei der Reduktion des anderen Nitroxylidins, ein zinnfreies, jedoch sich etwas stärker an der Luft bräunendes Salz. Dieses löste ich in Wasser, fügte Natriumbicarbonat hinzu und zog das Diamin mit alkoholfreiem Aether aus. In einen Theil der entwässerten ätherischen Lösung wurde trockenes Salzsäuregas

eingeleitet, worauf sich das Salz des Diamins als rein weisser Niederschlag ausschied, der sich auch nach längerer Zeit nur sehr wenig an der Luft gelblich färbte.

Einen anderen Theil der Lösung liess ich über Schwefelsäure verdunsten, um wie oben beschrieben die freie Base des Diamins zu erhalten. Das Resultat war aber eine schmierige Masse, aus der ich auch beim Versuche sie zu sublimiren kein reines Produkt erhielt. Mehrfache Versuche, auf dieselbe Weise angestellt, führten durchaus nicht zum Ziel. Es müsste daher ein anderer Weg eingeschlagen werden. Ich nahm ein paar Gramm des ganz trockenen salzsauren Salzes, mischte dasselbe mit einer grossen Menge sehr gut getrockneter Soda und brachte dieses Gemisch in eine nicht zu lange Glasröhre, indem ich auf der einen Seite noch eine starke Lage reiner Soda darauf gab. Von der anderen Seite des Rohres leitete ich einen sehr gut getrockneten Wasserstoffstrom durch die ganze Masse. In einem Verbrennungsofen erhitzte ich nun, nachdem alle Luft ausgetrieben war, mit möglichst kleiner Flamme. Die Stelle, wo die reine Soda sich vor dem Gemisch befand, wurde am stärksten erwärmt, um etwa sublimirendes Salz zu zersetzen. Ich hoffte, es würde das Diamin in Kristallen sublimiren und sich im kalten Theile des Rohres ansetzen; doch zu meiner Ueberraschung destillirte schon bei sehr niedriger Temperatur ein anfangs ganz wasserhelles, später etwas gefärbtes Oel, welches sich ein paar Zoll von der Flamme im Rohre ansammelte. Als es mir schien, dass die Destillation beendet sei, brachte ich die ziemlich dickflüssig gewordene Masse so vollständig wie möglich auf ein Uhrglas und dieses unter einen Exsikator über Schwefelsäure in der Erwartung, dass das Diamin vielleicht auskristallisiren würde. Nach ein paar Tagen war die Flüssigkeit zu einer wachsartigen gelblichen Masse erstarrt. Zwischen Filtrirpapier presste ich dieselbe wiederholt stark ab und erhielt ein fast weisses trockenes Pulver, nachdem vom Papier eine ziemlich grosse Menge einer öligen Substanz aufgesogen worden war. Den Schmelzpunkt dieses Pulvers fand ich zwischen 61—62°. Ich löste dasselbe in Ligroin und filtrirte warm, worauf schon sehr bald das Diamin in schönen, rein weissen, büschelförmig

geordneten Nadeln auskristallisierte, die sich auch nach längerer Zeit gar nicht färbten. Diese Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 64°.

Farbenreaktionen, die ich vorläufig sowohl mit dem salzsauren Salz, als auch mit der freien Base anstellte, zeigten deutlich, dass ich es, wie zu erwarten war, mit einem Metadiamin zu thun hatte.

Zur Controlle stellte ich das Diamin aus dem bei 82° schmelzenden Dinitroxylol direkt dar. Ich nahm die Reduktion, nach den früher gemachten Erfahrungen, mit Zinn und Salzsäure vor und gieng dieselbe sehr gut. Weiter verfuhr ich auf dieselbe Weise, wie oben bei der Darstellung des Diaminsalzes und der freien Base aus dem Nitroxylidin beschrieben, und erhielt auch ganz dasselbe Resultat ein Diamin vom Schmelzpunkt 64°.

Die Analysen des salzsauren Diamins ergaben:

Berechnet		Gefunden
C ₈ — 96	45,93	45,74
H ₁₄ — 14	6,78	6,89
N ₂ — 28	13,35	13,48
Cl ₂ — 71		
	209	100

Nachdem die Nitroxylidine und Diamine untersucht waren, welche von den beiden, bei der Nitrirung des Metaxylols vermittelt eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure entstehenden und bei 93° und 82° schmelzenden, Metadinitrometaxylolen abgeleitet werden konnten, interessirte es mich, den Versuch zu machen, das aus beiden gemeinschaftlich entstehende Trinitroxylol einer näheren Untersuchung zu unterziehen, indem ich wenigstens das Triamin darstellte.

Das Trinitroxylol, aus dem Gemisch der beiden Dinitrorkörper erhalten, welches einen Schmelzpunkt von 176° zeigte, wurde zuerst noch einige Mal aus sehr viel Alkohol umkristallisirt und schmolz dann konstant bei 177°. Es ent-

sprach vollständig der Beschreibung von Fittig⁹⁾ und Lohmann.¹⁰⁾

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Berechnet		Gefunden
C ₈ — 96		
H ₇ — 7		
N ₃ — 42	17,43	17,49
O ₆ — 96		
	241	100

Dieses Trinitroxylol wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt und gieng die Reduktion sehr gut vor sich, obgleich eine ähnliche Widerstandsfähigkeit gegen dieses schwächere Reduktionsmittel, wie bei dem bei 78° schmelzenden Nitroxylidin, leicht möglich gewesen wäre. Die weitere Verarbeitung wurde wie oben beschrieben vorgenommen und erhielt ich auch hier ein ziemlich helles Salz. Dieses Salz mit Natriumbicarbonat in wässriger Lösung und darauf mit Aether behandelt, lieferte nach dem Verdunsten des letzteren eine bräunliche Masse, aus der durch Sublimation das Triamin in schönen weissen Kristallnadeln erhalten wurde, welche sich jedoch an der Luft leichter zu bräunen anfangen, als dieses bei den beiden Diaminen der Fall war. Bei mehreren Schmelzpunktbestimmungen, die ich mit diesem Triamin machte, konnte ich nur konstatieren, dass dasselbe bis 140° nicht schmilzt, zwischen 140—150° sich aber zuerst bräunt und dann in eine ganz schwarze Masse verwandelt, also sich zersetzt. Da es zu erwarten war, dass dieses Triamin sich gegen Natriumnitrit und Diazobenzolchlorid wie ein Metadiamin verhalten werde, so machte ich diese beiden Farbenreaktionen und erhielt mit Natriumnitrit eine grünlich braune, mit Diazobenzolchlorid eine schwärzlich rothe

⁹⁾ Annalen d. Chemie u. Pharm. 1868, Bd. 147, S. 23.

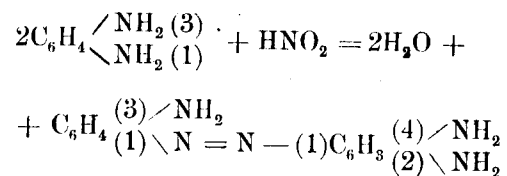
¹⁰⁾ Annalen d. Chemie u. Pharm. 1868, Bd. 144, S. 276.

Reaktion, die jedenfalls sehr verschieden von denen der beiden Diamine waren. — Die Analysen dieses Triamins ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C ₈ — 96	63,58	63,35
H ₁₃ — 13	8,61	8,71
N ₃ — 42	27,81	27,86
	151	100

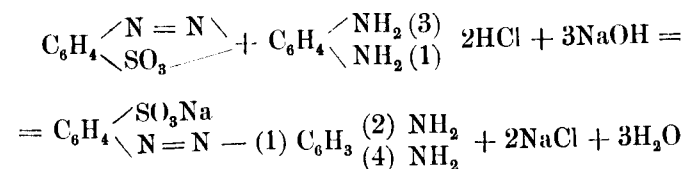
Da mir nun noch ein paar Gramm von den Salzen der Diamine und des Triamins zur Verfügung standen, beschloss ich, auch quantitativ nach den bekannten Methoden die oben erwähnten Farbstoffreaktionen zu machen, um vielleicht wenigstens so viel Farbstoff zu erhalten, um kleine Stränge Seide damit ausfärben und so die Amine näher charakterisiren zu können. Die Farbstoffe rein darzustellen und sie näher zu untersuchen, darauf musste ich für dieses Mal verzichten, da ich zu wenig Substanz vorrätzig hatte und die Zeit mir fehlte, mehr davon zu bereiten.

Nach der Formel:



erhielt ich durch Diazotiren der beiden Diamine und des Triamins mit NaNO_2 und Ausfällen mit Kochsalz, gelbbraune Farbstoffe, welche im Seifenbade Seide in sehr verschiedenen Nüancen färbten. Der Farbstoff aus dem bei 64° schmelzenden Diamin färbte die Seide rothbraun, der aus dem bei 104° schmelzenden gelbbraun und der aus dem Triamin gab ein ins Graue spielendes Olive.

Mit Diazobenzolsulfosäure erhielt ich nach der Formel:



indem zur wässrigen Lösung derselben eine wässrige Lösung der Salze der Diamine und des Triamins brachte und darauf überschüssige Natronlauge zusetzte, die Farbstoffe als schönen Niederschlag, ohne dass es nöthig gewesen wäre, dieselben mit Kochsalz auszufällen; durch Kochsalz konnte ich aus dem Filtrat noch eine kleine Menge derselben erhalten, doch liess ich dieselbe unberücksichtigt. Diese Farbstoffe zeigten grosse Verschiedenheiten schon in ihrem Aeusseren. Am hellsten gelbroth erschien derjenige aus dem bei 64° schmelzenden Diamin, dunkler der aus dem bei 104° schmelzenden und sehr dunkel schwarzroth der aus dem Triamin.

Auf Seide im Seifenbade gefärbt zeigten dieselben gerade das umgekehrte Verhalten. Die dunkelste Färbung gab der hellste Farbstoff, darauf folgte der aus dem bei 104° schmelzenden Diamin dargestellte und das Triamin gab eine fast rein goldgelbe Färbung. Ich hatte als Resultat der bisherigen Untersuchungen gefunden, dass sich bei der Nitrirung des Metaxylois mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure zwei ganz verschiedene Dinitrokörper bilden, die wiederum verschiedene Reduktionsprodukte liefern, aber ein und dasselbe Trinitroxylol. Durch diesen letzteren Umstand, sowie durch die Reaktionen der beiden Diamine, war konstatirt, dass beide Dinitrokörper die beiden Nitrogruppen in der Metastellung zu einander haben mussten:

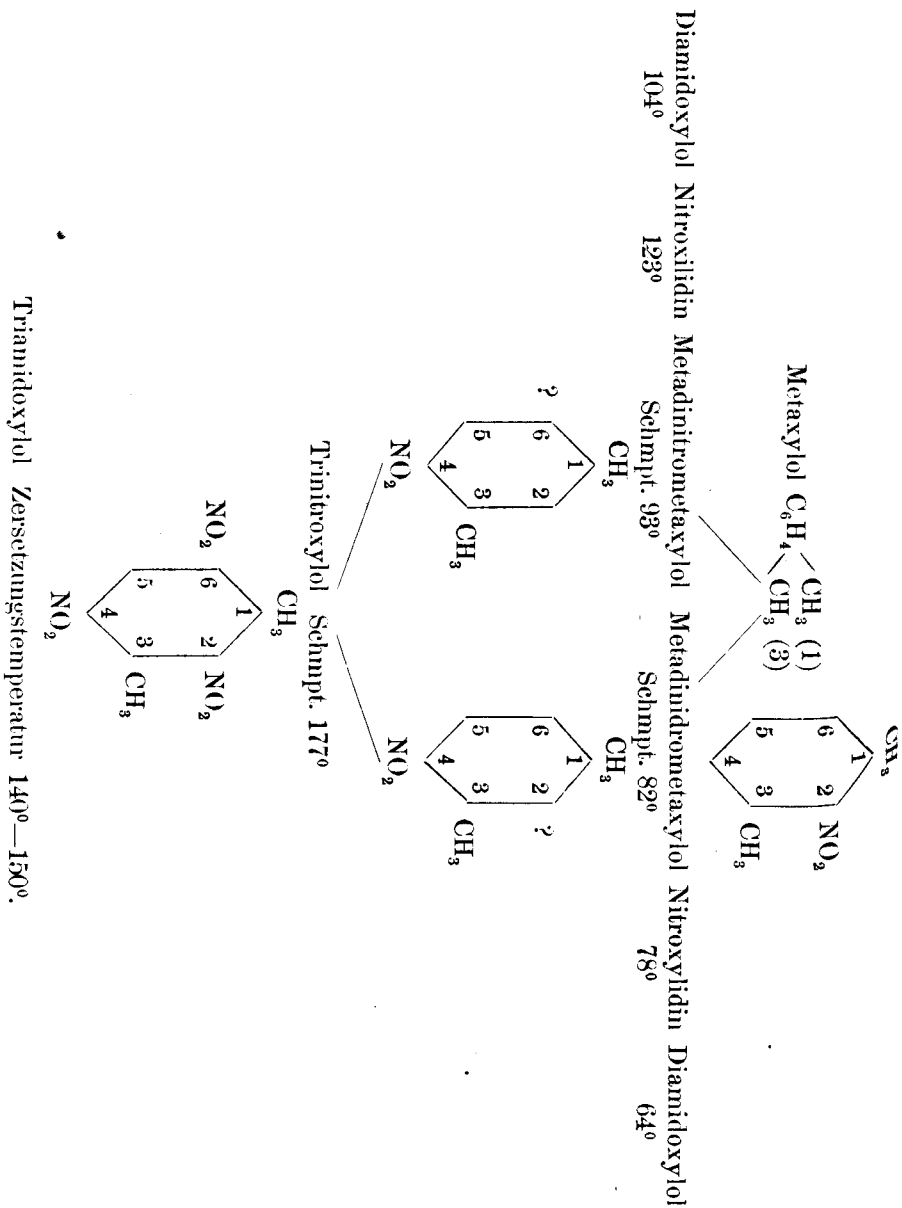
Es kam jetzt darauf an zu beweisen, welches von beiden Dinitroxylole die Constitution 1. 3. 4. 6 und welches die 1. 3. 2. 4 habe. Zu diesem Zwecke bot sich nur ein Weg, nämlich aus den Nitroxylidinen durch Elimination der Amidogruppe die Nitroxyle darzustellen. Das eine Nitroxylol von der Constitution 1. 3. 4. (6) war bereits bekannt¹¹⁾ und an der Darstellung des benachbarten von der Stellung 1. 3. 2. wurde zur Zeit gerade von Nölting und Forel gearbeitet, und da diese dasselbe auf einem anderen Wege zu erzielen bemüht waren, so war die Darstellung aus dem Nitroxylidin um so interessanter, da sich beide Versuche auf diese Weise kontrolliren konnten.

Um aber diese Arbeit zu unternehmen, war es nothwendig, eine ziemlich bedeutende Menge beider Nitroxylidine zu haben, und zugleich drängte sich der Gedanke auf, ob es nicht möglich sei, das bei 78° schmelzende Nitroxylidin auch noch auf einem anderen Wege zu erhalten. Zu diesem Zwecke schien das gewöhnliche Metaxylydin von der Constitution 1. 3. 4. den geeigneten Ausgangspunkt zu bilden, wenn man die Nitrirung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure bei sehr starker Abkühlung vornehmen und zu gleicher Zeit alle jene Erfahrungen benutzen würde, die bei der Darstellung dieses Nitroxylidins aus dem Gemische der beiden Metadinitrometaxylole gewonnen waren.

Als Ausgangsmaterial diente mir ein sehr reines salzsaures Salz des Metaxylydins aus der Fabrik von Courtois und Cie., in Mülhausen i. E. Ich löste das Salz in Wasser und schied die Base durch Soda als ölige Flüssigkeit aus. Das gut entwässerte Oel wurde einer fraktionirten Destillation unterworfen. Das bei 212° übergehende Produkt, es zeigte sich dabei, dass beinahe Alles bei dieser Temperatur destillierte und daher reines unsymmetrisches Metaxylydin war,¹²⁾ wurde in 8 Theilen Schwefelsäure von 66° Bé gelöst.

¹¹⁾ Tawildarow: Zeitschrift für Chemie 1870, S. 418, und Harmsen, Berliner Berichte 1880, Bd. 13, S. 1558.

¹²⁾ Beilstein, Deumelandt, Annalen 1867, Bd. 144, S. 273. — Tawildarow, Zeitschrift für Chemie 1870, S. 418. — Hofmann, Berliner Berichte 1876, Bd. 9, S. 1295. — Schmitz, Annalen 1878, Bd. 193, S. 177.



Die berechnete Menge concentrirter Salpetersäure (es wurde ein kleiner Ueberschuss genommen) wurde mit noch 2 Theilen Schwefelsäure gemischt und beide Lösungen bis auf 0° in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz abgekühlt. Die Säuremischung wurde tropfenweise in das Xylidin gebracht. Es gelang mir so, die ganze Menge der Säuren in das Xylidin einfließen zu lassen, ohne dass die Temperatur ein Maximum von 5° überstieg; im Durchschnitt betrug sie 2—3°. Die ganze Operation dauerte bei 250 gr. Xylidin circa 24 Stunden.

Nach Beendigung der Nitrirung bildete die Masse einen dicken Brei, der nur schwer zu rühren war. Ich liess sie eine Nacht hindurch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen und bemerkte dann, dass ein Theil des Breies sich gelöst hatte, ein anderer aber oben auf der Flüssigkeit schwamm und sogar an der Oberfläche eine ziemlich feste Schicht bildete. Da ich glaubte, dass vielleicht diese feste Masse das schwefelsäurere Salz des einen Nitroxylidins bilden könnte, falls sich nämlich überhaupt beide gebildet hätten, während das andere, löslicher in der Schwefelsäure, in der Flüssigkeit enthalten sei, so schöpfte ich die Schichte so vorsichtig wie möglich ab und versuchte sie, über Glaswolle vermittelst einer kräftigen Saugpumpe von der Flüssigkeit zu befreien. Leider gelang mir nun das Abschöpfen sowohl, als auch das Absaugen nicht vollständig, da sich die Glaswolle bald sehr stark versetzte, die Filtration daher sehr langsam ging und ich auch nach ein paar Tagen die feste Masse noch nicht frei von der Flüssigkeit erhalten konnte. Ich kann daher nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass das feste Salz nur dem einen Nitroxylidin angehörte, konnte jedoch bei der späteren getrennten Behandlung der Flüssigkeit und der abgesaugten Masse konstatieren, dass ich aus der letzteren verhältnissmässig viel mehr von dem bei 78° schmelzenden Nitroxylidin erhielt, als aus der ersteren. Jedenfalls scheint es mir möglich, wenn man die genügende Zeit darauf verwendet und die geeigneten Einrichtungen trifft, auf diese Weise einen grossen Theil des schwefelsäuren Salzes des bei 78° schmelzenden Nitroxylidins ziemlich rein ausscheiden zu können.

Die Flüssigkeit wurde in etwa das dreifache Volumen Wasser gegossen, die feste Masse in ziemlich wenig Wasser gelöst und darauf mit Soda gefällt. Die Flüssigkeit hatte sich, da sie grosse Mengen Schwefelsäure enthielt und viel Soda zu deren Neutralisation erforderte, bei dieser Operation stark erhitzt; ich liess sie daher so weit erkalten, bis das schwefelsäure Natron anfang auszukrystallisieren, worauf ich rasch durch Leinwand filtrirte. Im Filtrat konnte ich späterhin nach dem Auskrystallisiren des Natronsalzes nur noch Spuren von Nitroxylidin nachweisen.

Den abfiltrirten Niederschlag behandelte ich in derselben Weise, wie oben bei der Darstellung und Trennung der beiden Nitroxylidine aus dem Gemisch der beiden Dinitrokörper beschrieben und erhielt ebenso wie dort, wie schon angedeutet, beide Nitroxylidine jedoch in sehr ungleichen Verhältnissen, indem das bei 78° schmelzende nur 10—12% der Gesamtmenge ausmachte. Es stimmte in Schmelzpunkt, Farbe, Krystallform so genau mit dem aus dem bei 82° schmelzenden Dinitroxylol überein, dass an ihrer Identität nicht zu zweifeln war.

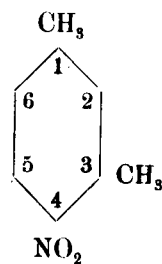
Die Analyse dieses bei 78° schmelzenden Nitroxylidins ergab:

	Berechnet	Gefunden
C ₈ — 96	57,83	57,71
H ₁₀ — 10	6,02	6,18
N ₂ — 28	16,87	
O ₂ — 32		

166 100

Im Besitze einer grossen Quantität des bei 123° schmelzenden und von etwa 30 gr. des bei 78° schmelzenden Nitroxylidins, konnte ich an die Eliminierung der NH₂ Gruppe gehen. Zur Vorsicht versuchte ich es zuerst mit einer grösseren Menge des rothen Körpers. Ich stellte mir eine Lösung von ungefähr zwei und ein halb Mal der theoretischen Menge von Aethylnitrit in absolutem Alkohol dar. Eine gewogene Menge concentrirter Schwefelsäure, auf 1 Mo-

lekül Nitroxylidin 2 Moleküle H_2SO_4 , wurde in etwa das doppelte Volumen absoluten Alkohols gegossen und nach vollkommener Abkühlung zur Aethylnitritlösung gebracht. In diese auf 0° gekühlte Lösung wurde das feingeriebene Nitroxylidin gegeben. Die ganze Masse erstarrte zu einem dicken weissen Brei. Nachdem sie sich allmählich an der Luft bis zur Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde sie auf dem Wasserbade gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte, der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und das Nitroxylol mit Wasserdampf übergetrieben. Darauf wurde es mit Salzsäure und dann mit Natronlauge gereinigt zur Entfernung des eventuell unveränderten Nitroxylidins und des in diesem Falle übrigens nur spurweise gebildeten Nitroxylexols, sowie des Aethers desselben. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wurde das Nitroxylol über Chlorcalcium getrocknet und sodann fraktionirt. Es ging die ganze Menge bei 238° über und entsprach demnach genau dem von Tawildarow und Harmsen beschriebenen Nitroxylol von der Constitution 1. 3. 4 (6).



Demnach musste das Nitroxylidin, aus welchem dasselbe dargestellt war, nothwendiger Weise die Constitution 1. 3. 4. 6 haben, woraus dann wiederum für das bei 93° schmelzende Dinitroxylol, aus dem das Nitroxylidin vom Schmelzpunkt 123° abgeleitet wurde und für das bei 104° schmelzende Diamidoxylol, welches aus diesem Nitroxylidin dargestellt werden kann, dieselbe Constitution folgt.

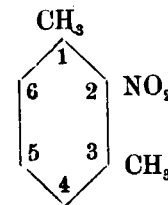
Der Siedepunkt dieses Nitroxylols, Thermometer im Dampf bei 744^{mm} Barometerstand, war $245,5^\circ$. Das spezifische Gewicht bei 15° betrug $1,135$, Aq von $4^\circ = 1$.

Die Analyse gab:

Berechnet		Gefunden
C_8	— 96	
H_9	— 9	
N	— 14	9,27
O_2	— 32	9,31
151		100

Da die Elimination der Amidogruppe bei diesem Nitroxylidin so gut gelungen war — ich hatte nämlich fast 70 % der theoretischen Ausbeute erhalten und waren die grössten Verluste auf die der Diazotirung folgenden Reinigungsoperationen zu rechnen — so unternahm ich es auch, mit einer kleineren Menge des bei 78° schmelzenden Nitroxylidins den Versuch zu machen. Ich verfuhr genau in der oben angegebenen Weise und war das Resultat ein gleich günstiges. Ich erhielt ein Nitroxylol, welches bei 223 — 224° überdestillirte und im Dampfe bei 744^{mm} Barometerstand einen Siedepunkt von 225° zeigte. Spezifisches Gewicht bei 15° $1,112$ Aq von $4^\circ = 1$.

Da dieses Nitroxylol aus einem Nitroxylidin dargestellt war, welches die Nitro- und Amido-Gruppe in der Metastellung zu einander hatte, was durch die Reaktionen des bei 64° schmelzenden Diamins bewiesen war, und das andere bei 123° schmelzende Nitroxylidin die Constitution 1. 3. 4. 6 besass, so musste für das bei 78° schmelzende Nitroxylidin, so wie für das Dinitroxylol Schmelzpunkt 82° und das Diamin vom Schmelzpunkt 64° die Constitution 1. 3. 2. 4 folgen, mithin für das Nitroxylol die Constitution 1. 3. 2. Es war somit das benachbarte Nitroxylol



Die Analysen gaben:

Berechnet		Gefunden
C ₈ — 96	63,58	63,37
H ₉ — 9	5,96	6,12
N — 14	9,27	9,38
O ₂ — 32		
	151	100

Aus den beiden Nitroxylolen stellten sich nunmehr die entsprechenden Xylidine dar, indem ich dieselben mit Eisen und Essigsäure reducirte. Das bei 238° destillirende Nitroxylol wurde mit überschüssiger Essigsäure in einen Kolben gebracht und auf dem Wasserbade erwärmt, indem von Zeit zu Zeit Eisenspähne, die durch Waschen und Auskochen mit Ligroin möglichst von allen Unreinigkeiten befreit worden waren, hinzugesetzt wurden. Die Reduktion gieng gut vor sich und war nach ein paar Stunden bereits keine Spur mehr des charakteristischen Geruches der Nitroxylole zu erkennen. Zu der reducirten Masse wurde Wasser und Natronlauge gegeben und mit Wasserdampf das Xylidin abdestillirt. Auch nach der Destillation zeigte sich keine Spur eines Geruches von Nitroxylol. Zur Vorsicht löste ich aber doch noch das Xylidin in Salzsäure und schüttelte die verdünnte Lösung mit Aether aus, um auch die letzten Reste etwa vorhandenen Nitroxylols zu entfernen. Die vom Aether getrennte Lösung wurde mit Soda versetzt, das Xylidin dadurch wieder als freie Base ausgeschieden und mit Aether ausgezogen. Die entwässerte Lösung wurde durch Destillation vom Aether befreit und das Xylidin fraktionirt. Die ganze Menge destillirte bei 212°, war demnach das unsymmetrische Metaxylidin von der Constitution 1. 3. 4., von welchem ich ausgegangen war. Die Siedepunktbestimmung im Dampfe ergab 215° bei 744^{mm} Barometerstand.

Die Stickstoffbestimmung gab:

Berechnet		Gefunden
C ₈ — 96		
H ₁₁ — 11		
N — 14	11,57	11,63
	121	100

Das benachbarte Nitrometaxylol gab mit Eisen und Essigsäure reducirt ein Xylidin, das bei 211—212° destillirte und das im Dampfe einen Siedepunkt von 214,5° bei 744^{mm} Barometerstand zeigte.

Die Analysen dieses Xylidins ergaben:

Berechnet		Gefunden
C ₈ — 96	79,34	79,15
H ₁₁ — 11	9,09	9,24
N — 14	11,57	11,65
	121	100

Da beide Xylidine so ziemlich gleiche Siedepunkte zeigten, so stellte ich aus denselben ihre Acetylderivate dar, da zu erwarten war, dass dieselben grössere Unterschiede in ihrem Schmelzpunkt aufweisen würden. Beide Acetylide kristallisirten in schönen, weissen Nadeln. Das bei 212° (215° i. D.) siedende Xylidin gab ein Acetylid vom Schmelzpunkte 128°, welches also mit dem von Hofmann¹⁸⁾ aus dem unsymmetrischen Metaxylidin dargestellten übereinstimmte.

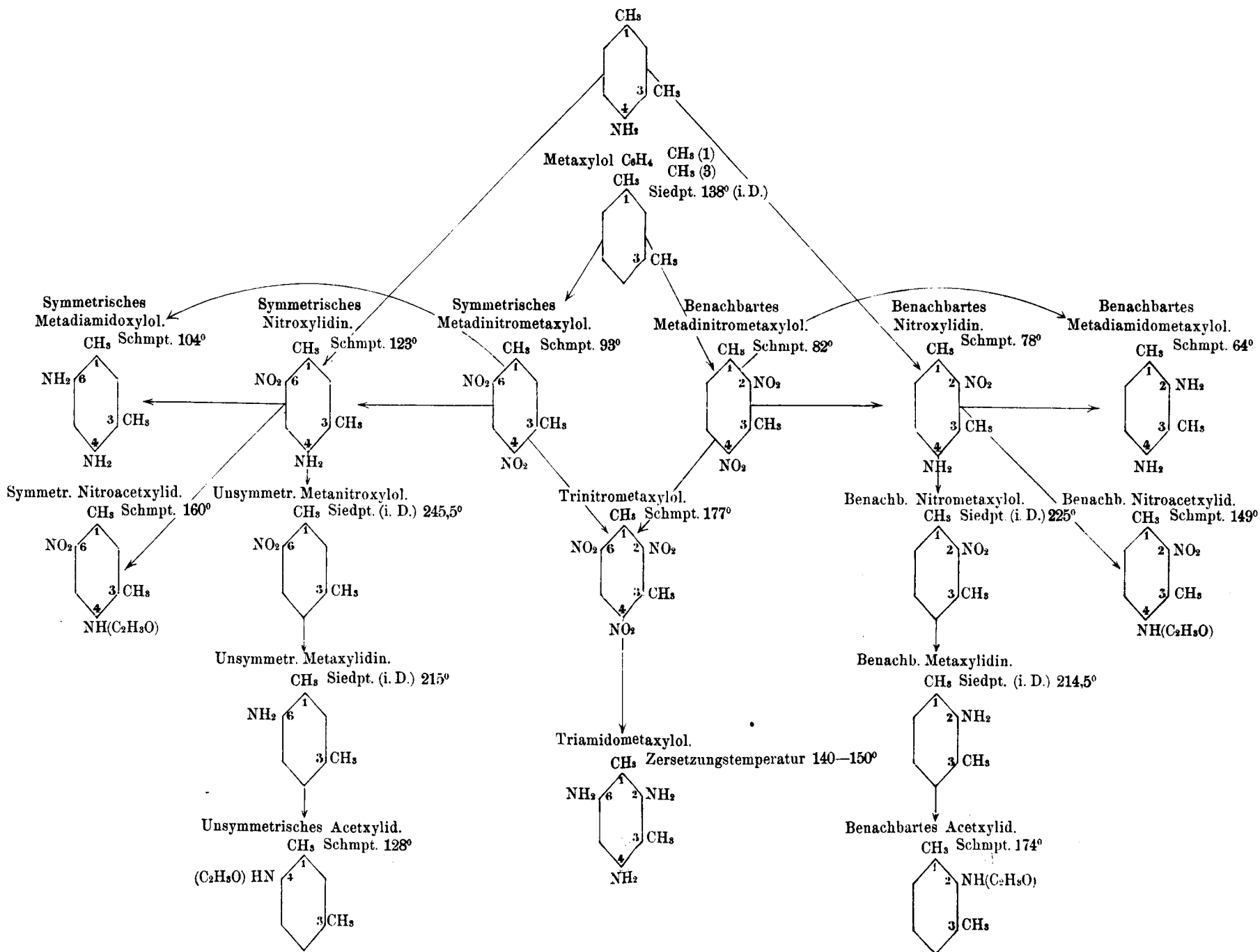
Das bei 214,5° (i. D.) siedende Xylidin gab ein Acetylid von einem weit höheren Schmelzpunkt. Es schmolz bei 174°.

¹⁸⁾ Berliner Berichte 1876, Bd. 9, S. 1295.

Wenn ich nun die Ergebnisse dieser Arbeit zusammenfasse, so stellt sich heraus, dass, während bei der Nitrierung von Metaxylo! mit Salpetersäure allein nur das bei 93° schmelzende Dinitroxylol entsteht, bei der Nitration mit Schwefelsäure und Salpetersäure zwei isomere Dinitrokörper entstehen, von welchen eine ganze Reihe isomerer Derivate abgeleitet werden können, welche wiederum identisch sind mit dem aus dem unsymmetrischen Xylidin durch Nitrierung mit Schwefelsäure und Salpetersäure erhaltenen.

Folgende Tabelle dürfte dieses veranschaulichen:

Unsymmetrisches Metaxylydin. Siedpt. (i. D.) 215°



THESEN.

1. Die Schwefelsäure wirkt bei der Nitrirung mit Salpeter-Schwefelsäure nicht nur wasserentziehend, sondern nach Masse und Temperatur auch ortsbestimmend.
2. Das Verhalten des benachbarten und symmetrischen Metanitroxylidins zu schwachen Reduktionsmitteln ist bezeichnend für die Atomgruppierung in der Molekel.
3. Das Verhalten der beiden Dinitrometaxylole gegen schwache Reduktionsmittel bietet die vorteilhafteste Methode zur technischen Darstellung des Dinitroxylols vom Schmelzpunkt 82°.
4. Die Gewinnung des Jod aus dem in Begleitung der mittelkaukasischen Naphta auftretenden Wasser, bildet eine vorteilhafte Nebenindustrie.
5. Chlorkalk ist bei der Bleiche durch kein anderes Mittel ersetzbar.
6. Der Leblanc-Prozess wird stets die Concurrenz des Ammoniakprocesses aushalten können.
7. Die Baumwollindustrie, in anderen Staaten unentbehrlich, hat in ihrer riesenhaften Ausdehnung für Russland keine Berechtigung und ist der Entwicklung anderer Industrien schädlich.

Druckfehler:

- pag. 9 statt Chlorkalium - Chlorealcium.
- › 13 › Als — Ein.
 - › 26 in dem Schema für Metaxylol ist NO_2 zu streichen.
 - › 30 statt Nitroxylexol — Nitroxyleneol.
 - › 32 › stellten sich — stellte ich.