

1870  
Genh.  
Xylinderivate.

Chemia  
7306

DIE  
NATUR-  
WISSENSCHAFTLICHE  
GESELLSCHAFT

ISIS

ZU DRESDEN  
SCHENKTE DIESES  
BUCH SAMT ALLEN  
IHREN BÜCHERN  
DER  
SÄCHSISCHEN  
LANDESBIBLIOTHEK

AM 1. JANUAR  
1921



Ed

8.

# BEITRÄGE

ZUR KENNTNISS DER XYLIDINDERIVATE.

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN  
DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT ZU GÖTTINGEN

VON

**BERNHARD GENZ**

AUS REGENWALDE (I. POMM.).



BERLIN 1870.

A. W. SCHADE'S BUCHDRUCKEREI (L. SCHADE).



1925 IV 0305

SEINEN THEUREN ELTERN

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

SEINEN THEURERN KUNSTERN

GEMALDET

1807

VERFASSER

Eine kurze Beschreibung der Constitution des dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffes Xylol zu Anfang dieser Blätter wiederzugeben, scheint dem Verfasser erlaubt zu sein, da die von ihm entdeckten und unten beschriebenen Körper ausschließlich zur Xylolgruppe gehören.

Wollen wir von der Structurformel des Moleküls Xylol Abstand nehmen, so bezeichnen wir dasselbe einfach durch die Bruttoformel  $C_8H_{10}$ ; suchen wir dagegen, durch die synthetischen Versuche Fittig's \*) dazu geleitet, uns Rechenschaft zu geben, wie der Bau des Moleküls gedacht werden kann, so werden wir zunächst nothwendig auf die Besprechung der Constitution des allen aromatischen Körpern gemeinschaftlichen Kerns, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht, geführt. Indem wir in Folgendem eine solche vom gemeinschaftlichen Kern kurz nach der Ansicht Kekulé's, die von allen Chemikern wohl angenommen ist, bringen, können wir nicht unerwähnt lassen, daß, wenngleich der Bau des Kerns auf einer Hypothese beruht, dennoch nach der Annahme derselben er uns eine Erklärung über die Constitution von allen aromatischen Körpern leicht gestattet.

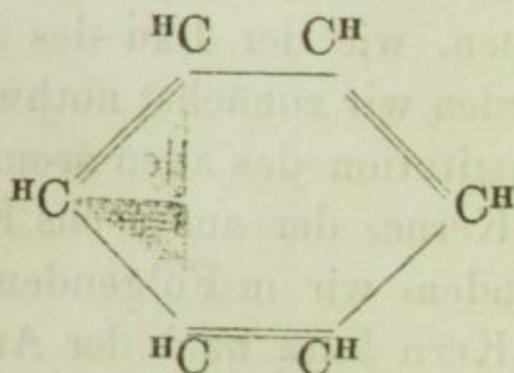
Von den möglichen Hypothesen, wie die Bindung der sechs Kohlenstoffatome in dem Kern vor sich geht, berücksichtigt Kekulé nur die, daß die sechs Kohlenstoffatome abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verwandtschaften gebunden sind. Hieran sich haltend kommt er zum Schluß, daß sechs Kohlenstoffatome entweder zu einer

---

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 303.

offenen Kette mit noch acht nicht gesättigten Anziehungen oder zu einer ringförmig geschlossenen Kette mit nur noch sechs freien Anziehungen sich vereinigen. Durch die letzte Annahme nun vermögen wir von dieser ringförmig geschlossenen Kette alle übrigen aromatischen Verbindungen herzuleiten.

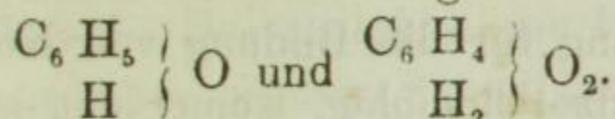
Die einfachste Auffassung von der Sättigung der noch sechs freien Anziehungen ist ohne Zweifel die, daß durch sechs Atome einwerthiger Elemente die Kohlenstoffatome Sättigung finden und daß, weil wir nach der modernen Auffassung der Chemie gewohnt sind den einwerthigen, einatomigen Wasserstoff für die Werthigkeit der übrigen Elemente zu Grunde zu legen, durch sechs Wasserstoffatome die Affinitäten gesättigt werden. Wir gelangen so zur Muttersubstanz der aromatischen Körper, zum Benzol  $C_6H_6$ , dessen Structur folgendes Schema veranschaulichen mag.



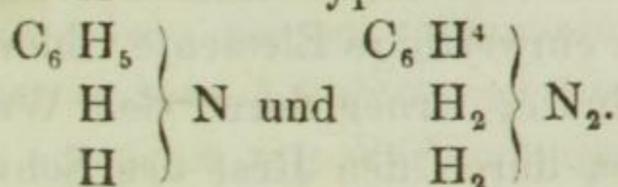
Findet im Benzolkern  $C_6H_6$  eine Substituierung aller oder nur einzelner Wasserstoffatome durch einatomige Elemente statt, so entstehen Substitutionsprodukte des Benzols, Körper von nicht zu unterschätzender Beständigkeit. Man erhält so z. B.  $C_6H_5Br$  Monobrombenzol.

Geschieht eine Anlagerung eines zweiatomigen Elementes, z. B. Sauerstoff an den Benzolkern, so wird jedes Sauerstoffatom, da es nur durch eine seiner beiden Anziehungen gebunden ist, nothwendig noch ein einatomiges Element z. B. Wasserstoff mit in die Verbindung einführen, wodurch Derivate entstehen, die als Benzol aufzufassen sind, in welchem das Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ( $OH$ ) vertreten ist, z. B.  $C_6H_5(OH)$  Phenol,  $C_6H_4(OH)_2$  Oxyphensäure Die Typentheorie bezieht nun

diese Verbindungen auf den einfachen oder verdoppelten Wassertypus und kleidet sie in folgende Formeln ein:

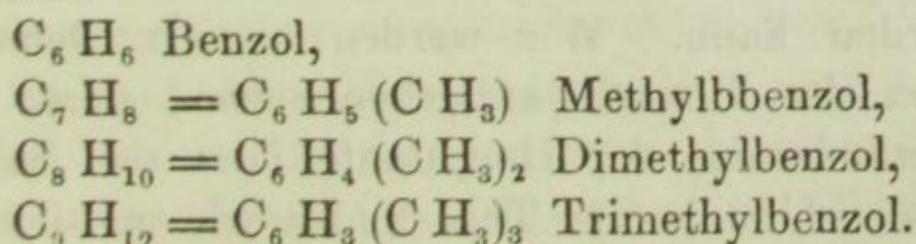


Lagert sich der dreiatomige Stickstoff durch eine seiner drei Anziehungen an den Benzolkern an, so wird er gleichzeitig zwei Wasserstoffatome in die Verbindung einführen. Es entstehen so die Amidoderivate des Benzols  $\text{C}_6 \text{H}_5 (\text{N H}_2)$  Amidobenzol,  $\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{N H}_2)_2$  Diamidobenzol, Körper, deren Formeln die Typentheorie auf den einfachen oder verdoppelten Ammoniaktypus bezieht:



Phenylamin    Phenylendiamin.

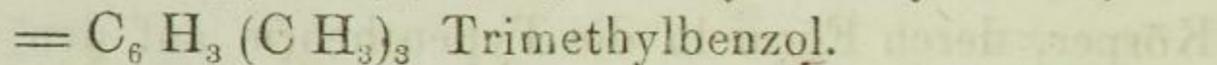
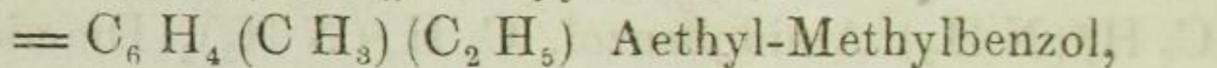
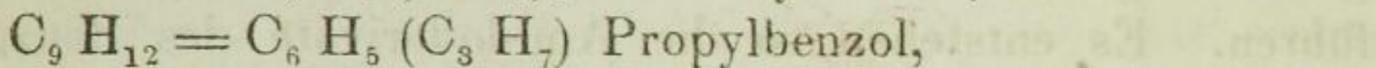
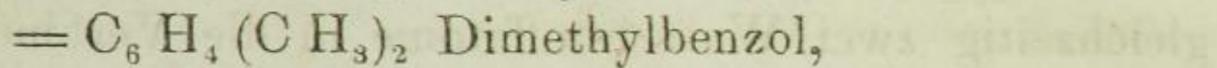
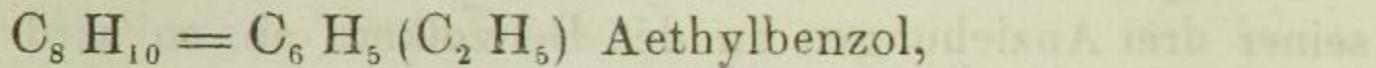
Tritt der vieratomige Kohlenstoff in den Benzolkern ein, so werden in jedem eintretenden Kohlenstoffatome voraussichtlich noch drei freie Verwandtschaftseinheiten disponibel sein, daher können drei Wasserstoffatome in die Verbindung gezogen werden, wodurch man zu Körpern gelangt, die als Methylderivate des Benzols bezeichnet werden können. Dieselben sind dem Benzol homolog und unterscheiden sich von diesem durch die Zusammensetzungsdifferenz von  $\text{C H}_2$ . In aufsteigender Reihe kommen wir so vom Benzol zum Methylbenzol, Dimethylbenzol, Trimethylbenzol:



Das erste Benzolderivat bezeichnen wir auch mit dem Namen Toluol, das zweite mit Xylol und das dritte mit Pseudocumol.

Wenn jedoch statt des Alkoholradicals Methyl ein demselben homologes mit dem Benzolkern zusammentritt, so findet Verlängerung der an den Kern oder die Hauptkette angelagerten Seitenketten dadurch statt, daß das erste

Kohlenstoffatom der Seitenkette eine Anlagerung von einem oder mehreren Kohlenstoffatomen an sich zu läßt. Es ist dies die Erklärung für die Bildung von Kohlenwasserstoffen, die dem Benzol homolog, isomer den angeführten Methylderivaten des Benzols sind:



Gleich wie das Benzol in der Vertretung der Wasserstoffatome durch einwerthige Elemente Chlor-, Brom-, Jodsubstitutionsprodukte, ferner durch den Wasserrest (O H) Hydroxylderivate, durch den Rest des Schwefelwasserstoffes (S H) Thioderivate, durch den Rest der Schwefelsäure (S O<sub>3</sub> H) Sulfoderivate, durch den Rest der Salpetersäure, der sogenannten Nitrogruppe (N O<sub>2</sub>) Nitroderivate, endlich durch den Rest des Ammoniaks (N H<sub>2</sub>) Amidoderivate erzeugt, so sehen wir auch, daß die Homologen des Benzols entsprechende Derivate in zahlreicher Menge zu liefern im Stande sind.

Die Betrachtung des atomistischen Baues der Homologen des Benzols gestattet die Annahme, daß nicht nur der Wasserstoff des Benzolrestes, der Hauptkette, sondern auch der Wasserstoff des eingeführten Alkoholradicals, der Seitenkette durch andere Elemente oder Radicale ersetzt werden kann. Wir werden sonach Derivate der Homologen des Benzols entstehen sehen, deren Bildung durch Veränderung der Hauptkette oder der Seitenkette bedingt ist. Und in der That finden wir uns in der Annahme nicht getäuscht, da die Existenz zahlreicher Derivate der Homologen des Benzols, die auf die eine oder andere Art hin entstanden sind, bewiesen ist. Gleichzeitig nehmen sämtliche Derivate unser lebhaftes Interesse um so mehr in Anspruch, da wir unter ihnen viele isomere Verbindungen antreffen müssen.

Die Derivate, die durch Veränderung der Haupt-

kette entstehen, sind denen des Benzols vollständig analog. In den Chlor-, Brom-, Jodderivaten finden wir dieselbe charakteristische Beständigkeit der Haloidatome, wie wir sie in den entsprechenden Substitutionsderivaten des Benzols anzutreffen gewohnt sind. Die Hydroxyl- und Thioderivate, so weit sie bekannt sind, gleichen vollständig dem Phenol resp. Thiophenol und sind dem ersten resp. zweiten Körper homolog, endlich sind auch die Sulfo-, Nitro- und Amidoderivate den bezüglichen Benzolderivaten homolog.

Die Derivate, welche durch Metamorphose der Seitenkette hervorgehen, zeigen vollkommen den Charakter der Derivate der wahren Alkohole; sie entstehen in analoger Weise wie entsprechende Verbindungen aus der Reihe der Fettkörper. Vergleichen wir das durch Versuche bestätigte Verhalten des Monochlortoluols  $C_6H_4Cl(CH_3)$ , eines Körpers, der im Benzolrest d. h. der Hauptkette das Chlor enthält, mit dem Verhalten des Benzylchlorürs  $C_6H_5(CH_2Cl)$ , einer Verbindung, deren Haloidatom in der Seitenkette vorhanden ist, so finden wir, daß im Monochlortoluol das Chlor innig an den Benzolkern gebunden und schwierig zu eliminieren ist, im Benzylchlorür dagegen das Chlor nur lose gebunden erscheint und leicht durch die Hydroxylgruppe eliminirt werden kann. Das Benzylchlorür zeigt also genau ein den Chlorüren der Alkoholradicale analoges Verhalten. Der durch die Hydroxylgruppe entstandene aromatische Alkohol, der Benzylalkohol  $C_6H_5 \cdot CH_2OH$  vermag analog den Alkoholen der Fettkörper durch Austritt von zwei Atomen Wasserstoff in seinen aromatischen Aldehyd, in das Bittermandelöl  $C_6H_5 \cdot COH$  und durch Austritt von zwei Atomen Wasserstoff und Eintritt von einem Atom Sauerstoff in seine aromatische Säure, in die Benzoüsäure  $C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$  überzugehen.

Auch auf einem zweiten Wege können wir zu den aromatischen Alkoholen und Säuren der Homologen des Benzols gelangen. Setzen wir z. B. das Toluol  $C_6H_5(CH_3)$

der Einwirkung oxydirender Agentien aus, so wird das Alkoholradical Methyl in die Carboxylgruppe  $\text{C O}_2 \text{H}$  übergeführt. Es entsteht so die Benzoësäure  $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , welche als correspondirende Säure in der Reihe der Fettkörper die Essigsäure  $\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$  hat. Von der Benzoësäure gelangen wir analog der Behandlung der Essigsäure mit Phosphorchlorid zum Benzoylchlorid  $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C O Cl}$ , aus dem leicht durch Behandlung mit Ammoniak  $\text{N H}_3$  Benzamid  $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C O N H}_2$  erhalten wird. Beiden Verbindungen sind correspondirend in der Fettreihe die Körper  $\text{C H}_3 \cdot \text{C O Cl}$  Acetylchlorid und  $\text{C H}_3 \cdot \text{C O N H}_2$  Acetamid. Ferner geht die Benzoësäure durch Destillation mit ameisensauren Salzen in den Benzylaldehyd  $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C O H}$  über, aus dem entweder durch directe Einwirkung von Wasserstoff oder durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge Benzylalkohol  $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C H}_2 \text{O H}$  neben benzoësaurem Kalium entsteht. Durch analoge Bildungsweise vermögen wir in der Klasse der Fettkörper aus der Essigsäure den correspondirenden Aldehyd  $\text{C H}_3 \cdot \text{C O H}$  und aus dem Aldehyd den bezüglichen Alkohol  $\text{C H}_3 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{O H}$  darzustellen. In den Methylderivaten des Benzols zeigt also das an den Benzolrest angekettete Methyl noch vollständig den Character eines Alkoholradicals, es führt den ihm anhängenden Benzolrest in alle Abkömmlinge mit ein. Enthalten die Homologen des Benzols zwei oder drei Alkoholradicale als Seitenketten, so können zur Bildung von Derivaten alle Alkoholradikale herangezogen werden. So

liefert z. B. Dimethylbenzol  $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_3 \end{array} \right.$  die Toluylsäure

$\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C H}_3 \\ \text{C O} \cdot \text{O H} \end{array} \right.$  und die Terephtalsäure  $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C O} \cdot \text{O H} \\ \text{C O} \cdot \text{O H} \end{array} \right.$

Erstere ist einbasisch und homolog der Benzoësäure, letztere ist zweibasisch und kann mit der Bernsteinsäure

$\text{C}_2 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C O} \cdot \text{O H} \\ \text{C O} \cdot \text{O H} \end{array} \right.$  verglichen werden.

Nach Vorausschickung dieser in den Derivaten des Benzols und der ihm homologen Kohlenwasserstoffe sich

zeigenden Thatsachen lassen wir zunächst eine schematische Uebersicht einiger Derivate des Benzols und seiner Homologen, die durch Metamorphose der Hauptkette oder Seitenkette entstanden sind, folgen, so dann schliessen wir hieran eine Aufzählung der Xylidinderivate, so weit sie von uns dargestellt sind und wollen endlich, indem wir die Isomerie der aromatischen Körper anführen, nachweisen, in wie weit speciell die in der Xylolreihe entdeckten Körper mit anderen möglichen Verbindungen isomer sein können.

I. Derivate der Homologen des Benzols, entstanden durch Metamorphose in der Hauptkette:

Bromderivate.

A.	B.	C.
$C_6H_5Br$ Monobrombenzol.	$C_6H_4Br(CH_3)$ Monobromtoluol.	$C_6H_3Br(CH_3)_2$ Monobromxylol.

Hydroxylderivate.

$C_6H_5(OH)$ Phenol.	$C_6H_4(CH_3)OH$ Kresol.	$C_6H_3(CH_3)_2OH$ Xylenol.
----------------------	--------------------------	-----------------------------

Thioderivate.

$C_6H_5(SH)$ Thiophenol.	$C_6H_4(CH_3)SH$ Methylthiophenol.	$C_6H_3(CH_3)_2SH$ Xylol-sulfhydrat.
--------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

Sulfoderivate.

$C_6H_5(SO_3H)$ Sulfobenzolsäure.	$C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$ Sulfotoluosäure.	$C_6H_3(CH_3)_2(SO_3H)$ Sulfoxyloisäure.
-----------------------------------	--	--

Nitroderivate.

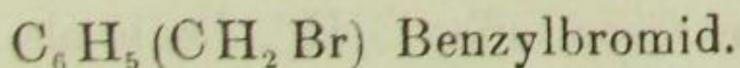
$C_6H_5(NO_2)$ Nitrobenzol.	$C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ Nitrotoluol.	$C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)$ Nitroxylol.
-----------------------------	-----------------------------------	------------------------------------

Amidoderivate.

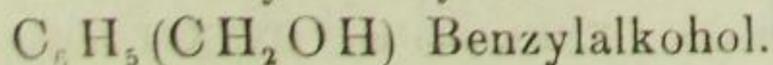
$C_6H_5(NH_2)$ Amidobenzol.	$C_6H_4(CH_3)(NH_2)$ Amidotoluol.	$C_6H_3(CH_3)_2(NH_2)$ Amidoxylol.
-----------------------------	-----------------------------------	------------------------------------

II. Derivate der Homologen des Benzols, entstanden durch Metamorphose in der Seitenkette:

Bromderivat:



Hydroxyderivat:



Thioderivat:

$C_6H_5(CH_2SH)$  Benzylsulfid.

Sulfoderivat:

$C_6H_5(CH_2SO_3H)$  Benzylschwefelsäure.

Amidoderivat:

$C_6H_5(CH_2NH_2)$  Benzylamin.

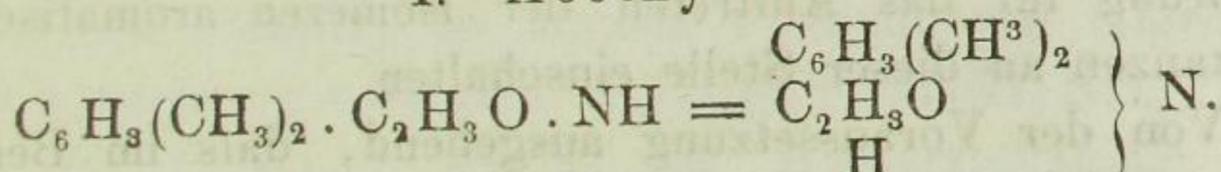
In der Aufführung der Derivate haben wir, wie ersichtlich, unter I der Benzolreihe die Toluol- und Xylolreihe gegenübergestellt und nur die einfachsten Verbindungen erwähnt, unter II sind Toluolderivate vermerkt, die als isomer den unter IB angegebenen Körpern bezeichnet werden müssen.

Zur Darstellung der von uns aufgefundenen Körper gingen wir, wie später ausführlicher beschrieben wird, von hochsiedendem Anilinöle aus. Durch die Arbeiten Fittig's \*) wissen wir, daß in dem leichten Steinkohlentheeröle sich zwei Kohlenwasserstoffe befinden, von denen der eine, das Toluol  $C_7H_8$ , mit dem synthetisch dargestellten Methylbenzol, der andere, das Xylol  $C_8H_{10}$ , mit dem synthetisch dargestellten Dimethylbenzol identisch ist. Bekanntlich verwendet man in Anilinabriken zur Darstellung von rohem Anilin das aus dem leichten Steinkohlentheeröle gewonnene, hochsiedende Benzol d. h. ein Gemisch, das vorwiegend aus Benzol besteht, zugleich aber nicht unbedeutend durch die genannten Kohlenwasserstoffe Toluol und Xylol verunreinigt ist. Wird solch ein Gemisch durch Salpetersäure nitriert, so werden Nitroprodukte des Benzols, Toluols und Xylols sich bilden, reducirt man dieses Gemenge von Nitrokörpern durch Eisen und Essigsäure, so werden die Amidoderivate der genannten Kohlenwasserstoffe entstehen. Aus einem Gemisch solcher Amidoderivate, das als hochsiedendes Anilinöl bezeichnet wird, kann man durch fractionirte Destillation die einzelnen Verbindungen trennen. Ein auf diese Weise getrenntes Amidoderivat des Kohlenwasserstoffes  $C_8H_{10}$  diene als Ausgangs-

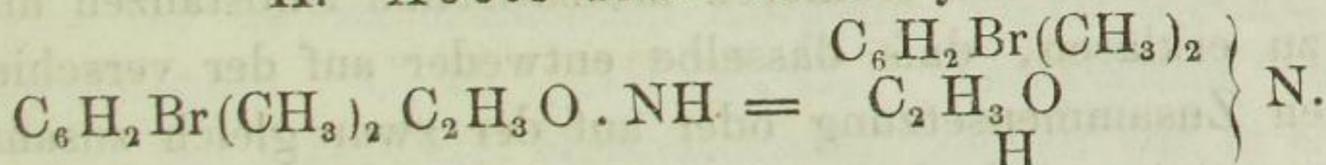
\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 305 und CXXXVI. 303.

punkt unserer Untersuchung. Da nun der im leichten Steinkohlentheeröle vorhandene Kohlenwasserstoff  $C_8H_{10}$  Dimethylbenzol  $C_6H_4(CH_3)_2$  ist, so wird die Formel seines Amidoderivates analog der Formel des Toluidins durch  $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$  ausgedrückt werden müssen, wie sie oben unter IC schon angeführt worden ist. Dieselbe lehrt also, daß das Amidoxylol oder Xylidin durch Metamorphose in der Hauptkette des dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffes entstanden ist. Seinen Derivaten, deren Darstellung dem Verfasser nach analoger Bildungsweise der bekannten Anilin und Toluidinderivate geglückt ist, werden auch letzteren entsprechend analoge Strukturformeln zukommen, denen wir die typischen gegenüberstellen.

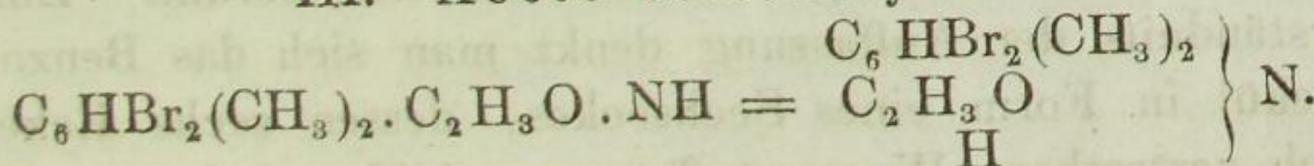
I. Acetxylidid:



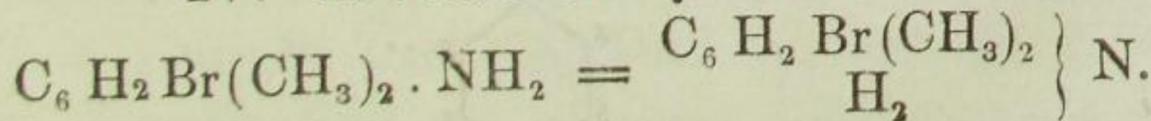
II. Aceto-monobromxylidid:



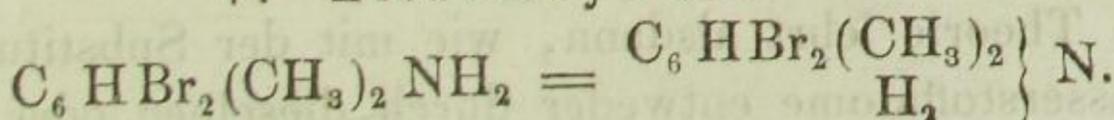
III. Aceto-bibromxylidid:



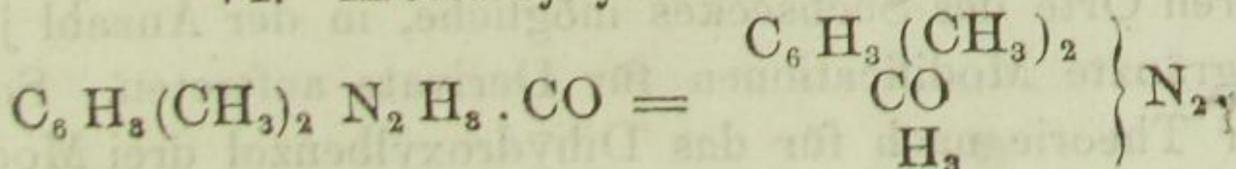
IV. Monobromxylidin:



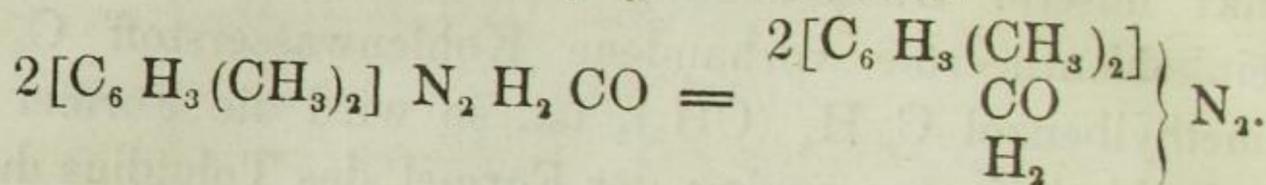
V. Bibromxylidin:



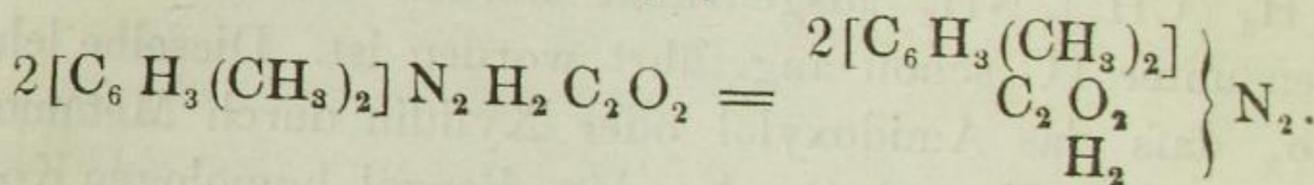
VI. Monoxylharnstoff:



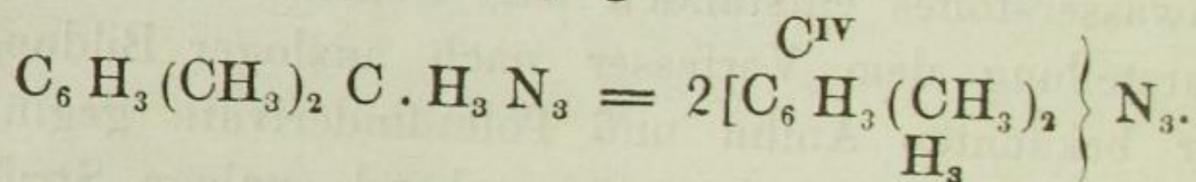
## VII. Dixylylharnstoff:



## VIII. Dixylyloxamid:

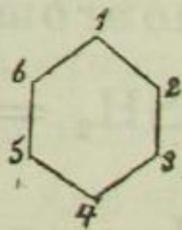


## IX. Dixylylguanidin:



Bevor wir zur Beschreibung der Darstellung der aufgefundenen Körper schreiten, wollen wir, zumal oben die Frage der Isomerie in Anregung gebracht ist, die bekannte Erklärung für das Auftreten der isomeren aromatischen Substanzen an dieser Stelle einschalten.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß im Benzol alle sechs Wasserstoffatome gleichwerthig sind, suchen wir das Entstehen der isomeren aromatischen Substanzen uns so zu erklären, daß dasselbe entweder auf der verschiedenen Zusammensetzung oder auf der zwar gleich zusammengesetzten, jedoch in relativ verschiedener Stellung sich befindenden Anordnung der Seitenketten beruht. Zum Verständniß der Auffassung denkt man sich das Benzolmolekül in Form eines Sechseckes, dessen sechs Ecken durch vertretbare Wasserstoffatome gebildet sind.



Die Theorie lehrt alsdann, wie mit der Substituierung der Wasserstoffatome entweder durch dieselben oder verschiedene Elemente resp. Seitenketten an dem einen oder anderen Orte des Sechseckes mögliche, in der Anzahl jedoch begränzte Modificationen für Derivate auftreten. So sind der Theorie nach für das Dihydroxybenzol drei Modifica-

tionen denkbar, die auch alle drei bekannt sind, nemlich das Hydrochinon, Resorcin und die Oxyphensäure, denen die Formel  $C_6H_4(OH)_2$  zukommt.

Eine besondere Beachtung verdienen die Homologen des Anilins. Während für das Benzol  $C_6H_6$  nur ein Monamidoderivat, nemlich das Anilin, nach der Theorie existiren kann, gestattet z. B. der acht Atome Kohlenstoff enthaltende Kohlenwasserstoff  $C_8H_{10}$ , je nach seinem Auftreten als Dimethylbenzol oder Aethylbenzol zunächst folgende Modificationen  $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$  Dimethylamidobenzol und  $C_6H_4(C_2H_5)NH_2$  Aethylamidobenzol. Denken wir uns die Alkoholradicale und den Ammoniakrest relativ verschiedene Orte einnehmen, so ist die Existenz weiterer drei Isomeren nach der Theorie möglich. Nehmen wir ferner an, daß die Amidogruppe in das Alkoholradical der Seitenketten eintritt, so können Verbindungen folgender Zusammensetzung entstehen:  $C_6H_4(CH_3)(CH_2NH_2)$  und  $C_6H_5(C_2H_4NH_2)$ ; werden die Wasserstoffatome des Ammoniakrestes durch Alkoholradicale vertreten, so gelangen wir zu nachstehenden Körpern:  $C_6H_5N(CH_3)_2$  Dimethylanilin,  $C_6H_5 \cdot NH(C_2H_5)$  Aethylanilin und  $C_6H_4(CH_3)NH(CH_3)$  Methyltoluidin. Ziehen wir in Erwägung, daß in den fünf letztgenannten Verbindungen die Seitenketten relativ verschiedene Orte einnehmen können, so sehen wir die Anzahl der Isomeren wachsen, deren Auffinden der Zukunft überlassen bleiben muß. Endlich darf nicht unerwähnt bleiben, daß in der Picolinreihe, deren atomistischer Bau durch die Arbeiten von Adolph Baeyer \*) in jüngster Zeit aufgeklärt ist, wir das Colloidin treffen, das die Zahl von isomeren Verbindungen für das Amidoderivat des Kohlenwasserstoffes  $C_8H_{10}$  noch um eine vermehrt.

Als Ausgangspunkt für unsere Untersuchung diene das Dimethylamidobenzol, wie oben schon erwähnt wurde.

\*) Berichte d. d. Chem. Gesellschaft Jahrg. II S. 355 und 398.

Ebenso wie nach der Theorie dasselbe zahlreichen Körpern isomer sein kann, ist auch für dessen Derivate die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß Körper gefunden werden, die ihnen isomer sich zeigen.

### Darstellung des Xylidins.

In dem hochsiedenden Anilinöle, wie es im Handel zu beziehen ist, besitzen wir vornehmlich ein Gemenge von Anilin, Toluidin und Xylidin. Eine Quantität derartiger Verbindungen stand mir durch die Güte des Herrn Professor A. W. Hofmann reichlich zu Gebote und ich gewann nach einer Methode, die schon früher \*) A. W. Hofmann und C. Martius zur Darstellung von reinem Xylidin anwandten, die meines Wissens von den genannten Herren jedoch nur vorübergehend erwähnt und nicht näher beschrieben ist, ein Xylidin, das alle Eigenschaften besaß, die zur Charakterisirung dieses Körpers gereichen.

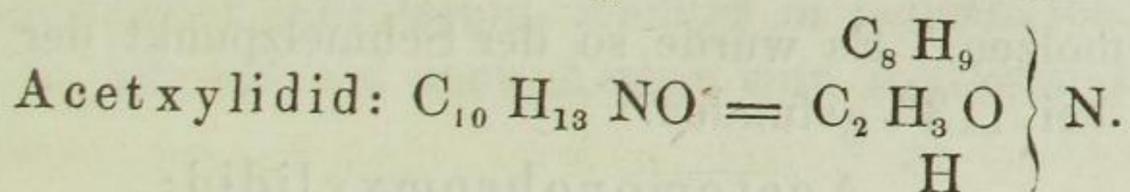
Ich unterwarf nemlich das hochsiedende Anilinöl der fractionirten Destillation und trennte die einzelnen Fractionen von zehn zu zehn Graden. Eine Fraction, die bei 210—220° C. übergegangen war, behandelte ich mit Salpetersäure, stellte dadurch vorwiegend die salpetersauren Salze des Toluidins und Xylidins dar und trennte dieselben, da das letztere in kaltem Wasser bedeutend schwieriger löslich ist als das erstere, durch Krystallisation aus heißem Wasser. Das so gewonnene Xylidinsalz, welches vielleicht noch Spuren von dem Toluidinsalze enthalten mochte, wurde durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt, wodurch ich endlich das reine salpetersaure Xylidinsalz erhielt, das bekanntlich in weißen, seidenglänzenden Blättchen krystallisirt, die der Luft exponirt allmählig eine röthliche Farbe annehmen.

Zur Feststellung der Formel stellte ich aus einem kleinen Theil des salpetersauren Salzes das Platindoppel-

\*) Berichte d. d. Chem. Gesellschaft Jahrg. II S. 411.

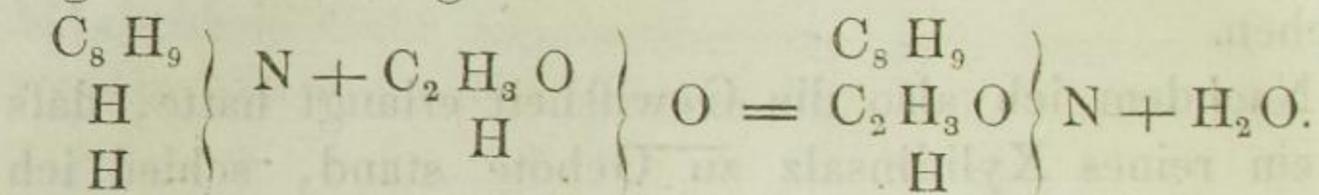
salz dar, dessen Analyse Zahlen lieferte, die der theoretisch berechneten Menge von Platin fast genau entsprachen.

Nachdem ich also die Gewißheit erlangt hatte, daß mir ein reines Xylidinsalz zu Gebote stand, schied ich aus einer reichlichen Quantität von gelöstem salpetersaurem Salze durch starke Natronlauge die Base ab, trennte dieselbe vom Wasser und gelöstem salpetersaurem Natrium mittelst eines Scheidetrichters, entwässerte dieselbe durch festes Kaliumhydrat und Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe und unterwarf sie schließlich der Destillation. Es destillirte ein bei 212—213° C. constant siedendes, fast farbloses Oel über, das also auch mit dem nach den Angaben von A. W. Hofmann und C. Martius festgesetztem Siedepunkte des Xylidins übereinstimmte. Dasselbe diente mir nun zu folgenden Versuchen.



Da die Acetverbindungen der Anilin- und Toluidinreihe bekannt sind, so glaubte ich auch einen Versuch nicht unterlassen zu dürfen in der den eben genannten homologen Xylidinreihe das bis jetzt noch fehlende Acetxylidid darzustellen. Bekanntlich erhält man die Verbindungen der beiden erst angeführten Basen entweder durch Behandlung der Basen mit Chloracetyl oder mit Essigsäure. Ich wandte zu meinem Zweck letzteren Körper an, indem ich reines Xylidin mit einer annähernd gleichen Menge von Eisessig in einem Kolben, der mit einem aufrecht stehenden Kühler in Verbindung stand, ungefähr zwei Tage in schwachem Sieden erhielt. Die entstandene braune, feste Masse wurde in einer reichlichen Menge von siedendem Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Es schieden sich aus der filtrirten Lösung nach dem Erkalten blendend weiße, lange Nadeln ab, welche, wie die Analyse, deren Zahlen später folgen, ergab, die reine Verbindung Acetxylidid waren.

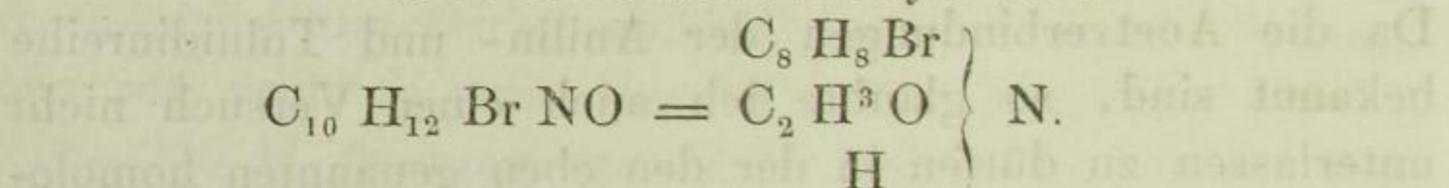
Wie sich die Bildung dieses Körpers gestaltet, mag folgende Gleichung veranschaulichen:



d. h. es vertritt das Radical Acetyl  $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}$  in dem Molekül-Xylidin ein ausgetretenes Wasserstoffatom, das sich mit dem Wasserrest (OH) verbindet und Wasser  $\text{H}_2 \text{O}$  bildet.

Das Acetxylidid ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem löslich; Alkohol, vornehmlich in der Wärme, und Aether lösen es mit Leichtigkeit, Alcalien und verdünnte Säuren zersetzen es beim Kochen in Xylidin und Essigsäure. Zur Schmelzpunktbestimmung wurden einige Nadeln in einem dünnwandigen, nach unten ausgezogenen und zugeschmolzenen Röhrchen in heißer Schwefelsäure geschmolzen. Es wurde so der Schmelzpunkt der Verbindung bei  $113^\circ$  gefunden.

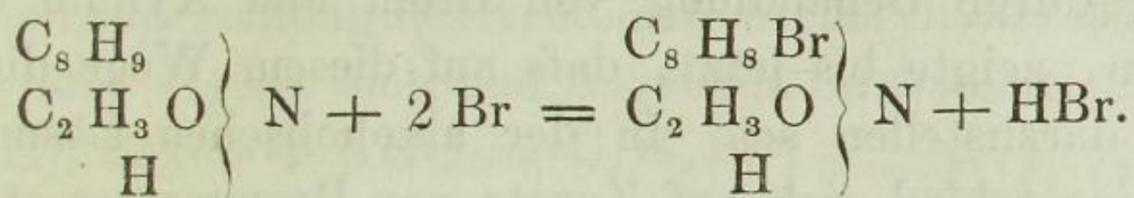
#### Acetomonobromxylidid:



Wird eine wässerige, gesättigte Lösung von reinem Acetxylidid so lange mit Bromwasser geschüttelt, bis die Flüssigkeit eine dauernd gelbe Farbe behält, so scheidet sich ein röthlich weißer Niederschlag ab, der hauptsächlich aus unreinem Acetomonobromxylidid besteht. Diesem Niederschlage ist stets eine kleine Menge von Acetobibromxylidid beigemischt, indem nemlich das ausgeschiedene Acetomonobromxylidid durch weiteren Zusatz von Bromwasser nochmals bromirt wird. Die Beseitigung dieser Verunreinigung kann zum größten Theil durch mechanische Trennung bewerkstelligt werden. In dem lockeren, schwammigen Niederschlage bemerkt man alsbald kleine, klebrige Massen von Acetobibromxylidid zusammengeballt, die ohne große Mühe herausgenommen werden können. Die letzten dann noch anhaftenden Spuren der Verunreinigung werden

durch Umkrystallisiren des Acetomonobromxylylidids aus heißem Wasser beseitigt.

Die Umsetzung des Acetxylylidids in Acetomonobromxylylidid erklärt sich einfach nach folgender Gleichung:

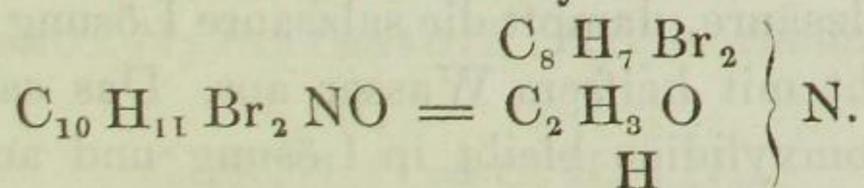


Wenn also je ein Molekül Acetxylylidid und Brom auf einanderwirken, so tritt an Stelle eines aus dem Radical Xylyl  $\text{C}_8 \text{H}_9$  austretenden Wasserstoffatoms ein Atom Brom ein und bildet Acetomonobromxylylidid  $\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{Br NO}$ , während das zweite Atom Brom mit dem ausgetretenen Wasserstoffatome sich zu Bromwasserstoffsäure  $\text{HBr}$  verbindet.

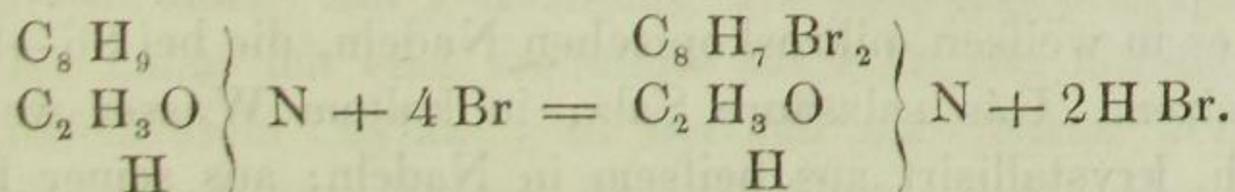
Die neue Verbindung mehrmals durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt, bildet weiße Nadeln, die in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heißem löslich sind. Sowohl Alkohol als auch Aether sind treffliche Lösungsmittel.

Zur Feststellung der Formel wurde eine Brombestimmung gemacht. Das Ergebniss der Analyse folgt unten.

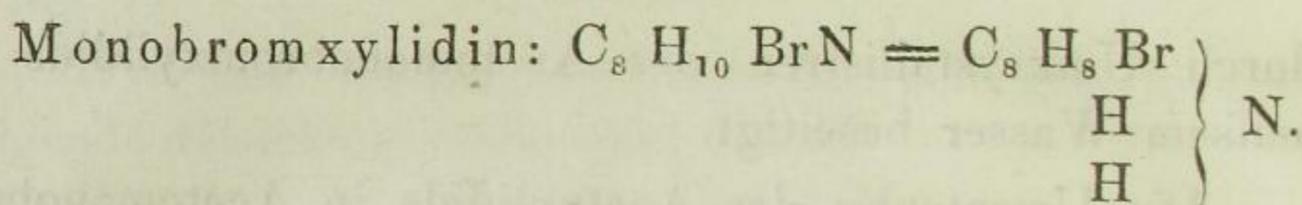
Aceto-bibromxylylidid:



Wird in Wasser suspendirtes Acetxylylidid mit der berechneten Menge Bromwasser geschüttelt, so erhält man einen Niederschlag von Aceto-bibromxylylidid, das aus Alkohol durch Umkrystallisiren in weissen, glänzenden Krystallen gewonnen wird. Der chemische Prozess erklärt sich im Sinne folgender Zeichen:



Die Formel wurde durch eine Brombestimmung festgestellt, deren Ausführung später angegeben werden wird.



Ein im Kleinen angestellter Versuch, das Monobromxylidin direkt durch Behandlung von Brom und Xylidin zu gewinnen, zeigte bis jetzt, daß auf diesem Wege die Base nicht darzustellen sei. In der alkoholischen Lösung des Xylidins schied sich auf Zusatz von Bromwasser stets ein schmieriger Niederschlag aus, der einer weiteren Untersuchung nicht zweckentsprechend erschien. Ich nahm daher als Ausgangspunkt das Acetomonobromxylidid. — Analog dem Verfahren von Mills\*) und Grieffs unterwarf ich Acetomonobromxylidid und Kalilauge in einer Retorte der Destillation, indem ich gleichzeitig in das Gemisch zur Vermeidung des Stossens einen Wasserdampfstrahl leitete, der das gebildete Bromxylidin mit hinüber in die Vorlage rifs. Es schied sich im Destillat eine schwere, ölige Substanz ab, die nach dem Erkalten allmählig fest wurde. Enthält das Acetomonobromxylidid eine Verunreinigung von Acetobibromxylidid, so bildet sich gleichzeitig neben Monobromxylidin die Bibrombase. Zur Trennung der beiden Basen behandelt man die im Destillat fest gewordene Substanz mit Salzsäure, dampft die salzsaure Lösung zur Trockne ein und zieht mit heißem Wasser aus. Das salzsaure Salz des Monobromxylidins bleibt in Lösung und aus derselben wird durch Ammoniak oder Kalilauge die Base gefällt, während die Bibrombase beim Eindampfen ihre Salzsäure verloren hat und ungelöst in der heißen Flüssigkeit zurückbleibt.

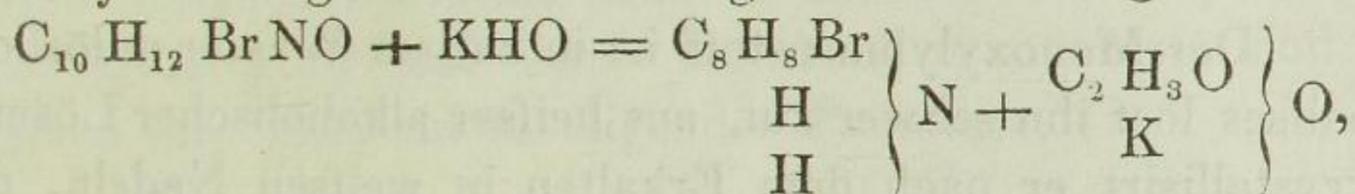
Das Monobromxylidin ist in kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig in heißem löslich, Alkohol und Aether lösen es leicht. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser krystallisirt es in weissen mikroskopischen Nadeln, die bei 96—97° schmelzen. Das salzsaure Salz, in kaltem Wasser wenig löslich, krystallisirt aus heißem in Nadeln; aus seiner Lö-

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXI. 285 und CXXI. 265.

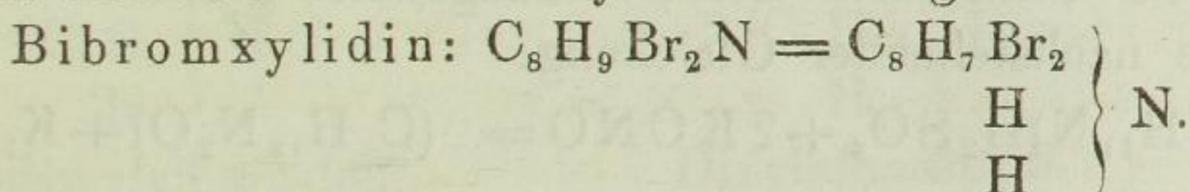
sung fällt sofort auf Zusatz von Platinchlorid ein hellgelber Niederschlag von Platindoppelchlorid.

Zur Feststellung der Formel der Base wurde das Platinsalz analysirt.

Die Umgestaltung des Acetomonobromxylylids in Monobromxylydin ergibt sich aus folgender Gleichung:

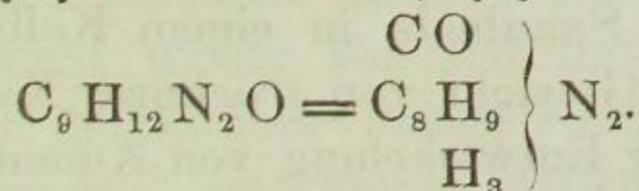


d. h. es bildet sich Monobromxylydin und essigsäures Kalium.



Wird Acetobibromxylylid mit Kalilauge destillirt, so bildet sich neben essigsäurem Kalium Bibromxylydin. Zur Trennung von Monobromxylydin benutzt man das Verhalten dieser beiden Körper gegen Salzsäure, wie es oben bei der Reinigung des Monobromxylydins angegeben ist. Das Bibromxylydin wird selbst von siedendem Wasser wenig gelöst, aus Alkohol krystallisirt es in platten Nadeln. Das salzsaure Salz verliert beim Kochen mit Wasser seine Säure unter Abscheidung seiner Base.

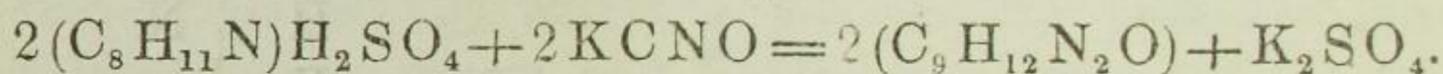
Monoxylylharnstoff (Xylylcarbamid):



A. W. Hofmann giebt an, daß man den Phenylharnstoff  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{CO}$  sehr leicht gewinnt, wenn man eine Lösung von salzsaurem Anilin mit cyansaurem Kalium zur Trockne eindampft, aus dem Produkt die Kalisalze durch kaltes Wasser auszieht und es dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Zur Darstellung des homologen Xylylharnstoffes nahm ich eine verdünnte heiß filtrirte Lösung von schwefelsaurem Xylydin, zu der ich eine frisch bereitete Lösung von cyansaurem Kalium hinzu goß. Es trübte sich sofort die Flüssigkeit und ein röthlich weißer Niederschlag setzte sich während des Erkaltens der Flüssigkeit

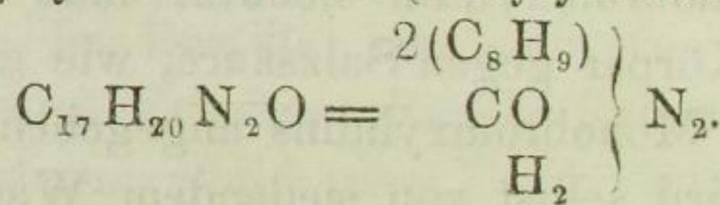
am Boden des Gefäßes ab. Der Niederschlag wurde auf ein Filtrum gebracht und mehrmals mit lauwarmem Wasser übergossen, um ihm die letzten Spuren von schwefelsaurem Kalium zu nehmen. Eine ein bis zweimalige Umkrystallisation aus heißem Alkohol genügte, um den Harnstoff in seiner Reinheit zu erhalten.

Der Monoxylylharnstoff ist in kaltem Wasser unlöslich, heißes löst ihn schwer auf, aus heißer alkoholischer Lösung krystallisirt er nach dem Erkalten in weißen Nadeln, die bei 186° schmelzen. Seine Bildungsweise gestaltet sich im Sinne nachstehender Gleichung:



Es entsteht so nach Monoxylylharnstoff und schwefelsaures Kalium.

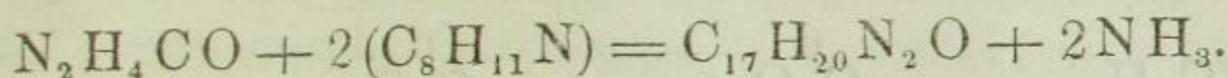
Dixylylharnstoff (Dixylylcarbamid):



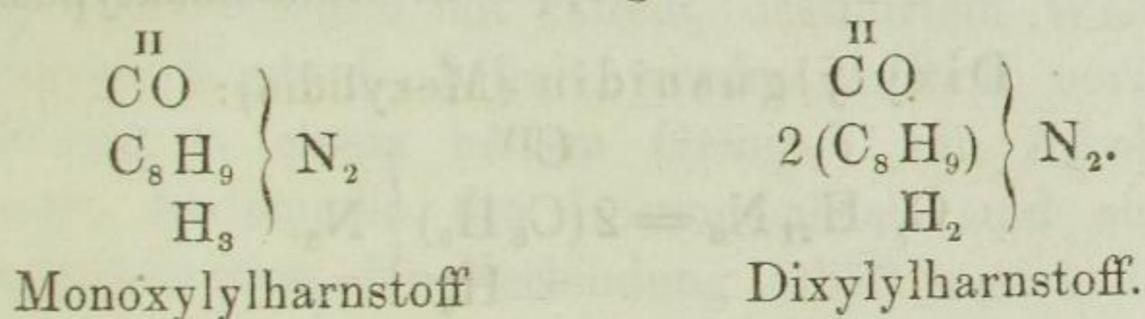
Analog dem Verfahren von Adolph Baeyer\*), aus Harnstoff und Anilin Diphenylharnstoff zu gewinnen, versuchte ich durch gegenseitige Einwirkung von Harnstoff und Xylidin den Dixylylharnstoff darzustellen. Erhitzt man einige Zeit auf einem Sandbade in einem Kolben Harnstoff mit dem dreifachen Gewicht von trockenem Xylidin, so entsteht unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak eine bräunliche Masse, die in hoher Temperatur flüssig wird. In kaltem Wasser ist dieselbe unlöslich, siedender Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Essigsäure vermögen sie nur schwer zu lösen. Wird dieselbe der Sublimation unterworfen, so sublimirt der reine Dixylylharnstoff in Nadeln. Derselbe ist in Wasser unlöslich, aus heißem Alkohol umkrystallisirt bildet er schneeweiße verfilzte Nadeln, die bei 250° C. noch nicht schmelzen. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zerfällt er in Xylidin und Kohlensäure.

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 251.

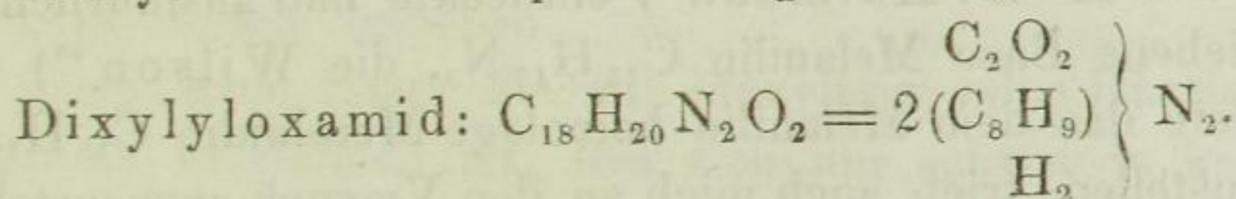
Der chemische Prozess bei der Einwirkung von Harnstoff auf Xylidin wird durch folgende Gleichung klar:



Zwei Moleküle Xylidin und ein Molekül Harnstoff bilden ein Molekül Dixylharnstoff und zwei Moleküle Ammoniak. Typisch beziehen wir diese neue Verbindung wie auch den Monoxylylharnstoff auf zwei Moleküle Ammoniak und schreiben ihre Formeln in folgender Fassung:



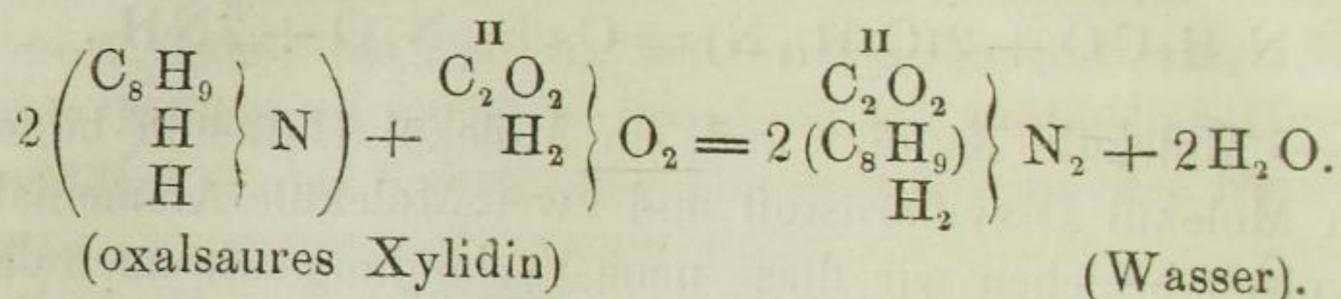
Die Analysen beider Körper sind später angeführt.



Man erhält die Verbindung leicht, indem man oxalsaures Xylidin längere Zeit annähernd bei dem Siedepunkte des Xylidins erhitzt. Dabei bemerkt man neben dem Entweichen von Wasserdämpfen mit Xylidin ein Auftreten von Kohlensäure und zuletzt von etwas Kohlenoxyd. Der krystallinisch erstarrende Rückstand enthält zwei Körper, von denen der eine nicht weiter von mir untersucht wurde. Man entzieht dem Rückstande diesen Körper, der wahrscheinlich Formylxylidid ist, durch kalten Alkohol; der zweite Körper, das nicht gelöste Dixylyloxamid wird durch zwei bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heißem Benzol gereinigt.

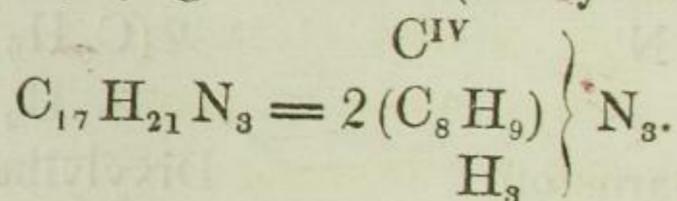
Die neue Verbindung krystallisirt aus Benzol in seidenglänzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich sind. Siedender Alkohol löst den Körper in geringer Menge, heißes Benzol führt ihn mit Leichtigkeit in Lösung. Das Dixylyloxamid zerfällt durch Kochen mit concentrirter Kalilauge in Oxalensäure und Xylidin, concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert auf. Sein Schmelzpunkt liegt bei 204° C.

Folgende Zeichen mögen zum Verständniß des chemischen Prozesses dienen:



Typisch beziehen wir also das Dixylyloxamid gleich den beiden Harnstoffen auf den doppelten Ammoniaktypus.

Dixylylguanidin (Mexylidin):



Die von A. W. Hofmann \*) entdeckte und ausführlich beschriebene Base Melanilin  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ , die Wilson \*\*) veranlaßte das dem Melanilin homologe Metoluidin  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3$  darzustellen, trieb auch mich an den Versuch anzustellen, ob in der Xylidinreihe eine den beiden genannten homologe Base zu entdecken sei. Die Erwartung von der Existenz einer solchen Base wurde durch die Untersuchung bestätigt. Die Bereitungsmethode ist analog der von A. W. Hofmann zur Darstellung von Melanilin angegebenen. Sie besteht in Folgendem. Leitet man vermittelt eines Aspirators langsam trocknes, gasförmiges Chlorcyan in wasserfreies Xylidin ein, so findet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine Reaction statt. Das vorher fast farblos gewesene Xylidin fängt an sich zu bräunen und gestaltet sich zu einer braunen, zähen Masse, so daß dieselbe durch Erwärmen flüssig gehalten werden muß. Wird kein Chlorcyan von der Masse mehr aufgenommen, so erstarrt das gebildete Produkt beim Erkalten zu einem harten, braunen, amorphen Körper, der fast vollständig aus einer salzsauren Verbindung besteht. Unter Zusatz von

\*) Ann. Chem. Pharm. LXVII. 129.

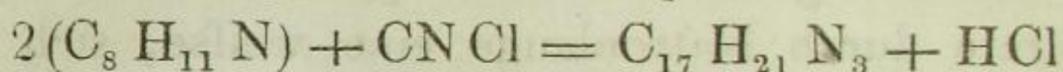
\*\*) Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 218.

wenig Salzsäure löste ich dieselbe in heißem Wasser auf, filtrirte die Lösung und schied in partiellen Fällungen aus dem Filtrate durch Natronlauge eine weiße, sich zusammenballende, zähe Substanz, die in einem heißen Gemisch, das ungefähr aus gleichen Volumen Alkohol und Wasser zusammengesetzt war, gelöst wurde. In der heiß filtrirten Lösung setzten sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit Krystalle ab, die auf ein Filtrum gebracht und durch mehrmaliges Uebergießen mit kaltem, destillirtem Wasser vom gebildeten Kochsalz befreit wurden. Nach nochmaliger Auflösung in einem heißen Gemisch von Alkohol und Wasser, Abdampfen des Lösungsmittels und einmaliger Umkrystallisation der Verbindung erhält man vollkommen reine, blendend weiße, ziemlich große Platten, die aus verfilzten Nadeln bestehen.

Diese neue Base, die mit Mexylidin oder Dixylylguanidin zu bezeichnen ist, löst sich nur schwer in kaltem Wasser, in heißem wenig leichter, von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol wird sie mit der größten Leichtigkeit gelöst. Dieselbe krystallisirt am schönsten aus einem, wie eben angeführt ist, siedenden Gemisch von Alkohol und Wasser. Eine Reaction des Mexylidins auf Pflanzenfarben ist kaum wahrzunehmen, Curcumapapier erleidet kaum eine Veränderung und nur sehr empfindliches rothes Lacmuspapier zeigt eine schwache Bläuung.

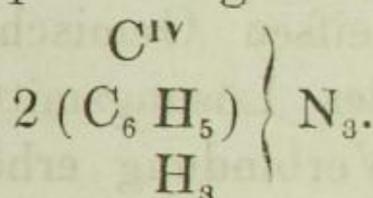
Die Salze, soweit ich im Kleinen darüber Versuche angestellt habe, sind leicht löslich und zeigen wenig erkennliche Krystallformen. Mit Platinchlorid liefert das salzsaure Salz der Base ein krystallisirendes, goldgelb glänzendes Doppelchlorid. Zur Feststellung der Formel für die Base wurde das Platinsalz zweimal analysirt. In der einen Analyse bestimmte ich das metallische Platin, in der anderen wies ich durch Verbrennung mit chromsaurem Blei den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Platinsalzes nach. Es ist nach der Formel  $2(C_{17}H_{21}N_3)2HCl.PtCl_4$  zusammengesetzt. Hieraus folgt, daß der neuen Base die Formel  $C_{17}H_{21}N_3$  zukommt. Der chemische Prozeß bei

der Einwirkung von Chlorcyan auf Xylidin verläuft einfach im Sinne folgender Gleichung:



d. h. es bildet sich aus zwei Molekülen Xylidin und einem Molekül Chlorcyan ein Molekül der neuen Base und Salzsäure.

Das Melanilin hat eine gewisse Berechtigung als Phenylabkömmling des Guanidins aufgefaßt zu werden, es erscheint so analog dem methylylirten Guanidin als diphenylirtes; ist sonach typisch folgendermaßen zu schreiben:



Mit demselben Rechte dürfen wir das Mexylidin, ein homologes Melanilin, als Dixylylguanidin bezeichnen und dem-

selben typisch die Formel  $2 \left( \begin{array}{c} \text{C}^{\text{IV}} \\ \text{C}_8 \text{H}_9 \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}^{\text{IV}} \\ \text{C}_8 \text{H}_9 \\ \text{H}_3 \end{array}} \right\} \text{N}_3$  ertheilen.

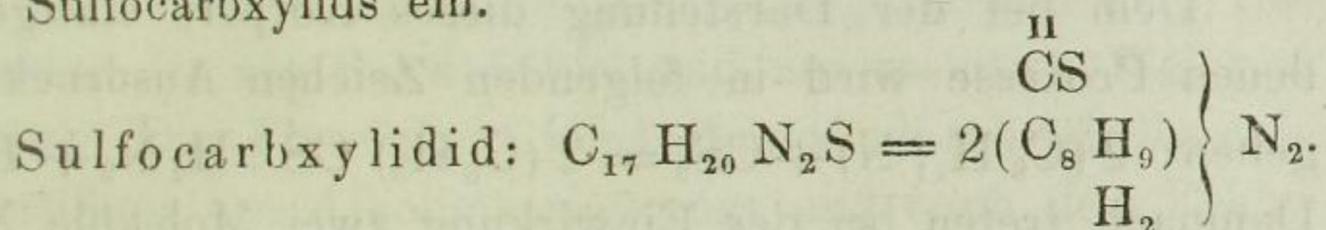
A. W. Hofmann \*) erwähnt in einer Mittheilung „Bemerkungen über die Entschwefelungsprodukte des Diphenylsulfocarbamids“, daß es ihm gelungen sei eine Lösung von Diphenylsulfocarbamid in alkoholischer Ammoniakflüssigkeit durch Bleioxyd sofort zu entschwefeln und daß das entstandene Produkt, nach der Analyse des Platinsalzes zu schliessen, entweder isomer \*\*) oder identisch dem Melanilin ist.

Die Aussicht auf die Existenz eines isomeren Mexylidins war zu verlockend, als daß ich mir hätte das Vergnügen versagen können, genannte Verbindung analog der Bereitungsweise des isomeren Melanilins darzustellen. Zur Gewinnung dieses Körpers mußte ich jedoch vorher im Besitz eines anderen, des Dixylylsulfocarbamids sein, wel-

\*) Berichte d. d. chem. Gesells. II. Jahrg. S. 460.

\*\*) Die jüngsten Untersuchungen von A. W. Hofmann (Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. II. Jahrg. s. 687) beweisen, daß der Körper dem Melanilin isomer ist.

ches als Ausgangspunkt für die Untersuchung diene. Mit Genehmigung des Herrn Professor Hofmann, der zuerst das Dixylylsulfocarbamid darstellte, um aus demselben das Xylylsenföhl zu bereiten, schiebe ich an dieser Stelle die folgende Gewinnungsmethode des Dixylylsulfocarbamids oder Sulfocarbxylylids ein.



In einem Kolben, der mit einem aufrechtstehenden Kühler in Verbindung stand, hielt ich auf einem Wasserbade eine alkoholische Lösung von Xylidin (1 Th. Xylidin, 4 Th. Alkohol) mit einer Menge von Schwefelkohlenstoff (20 Th. Xylidin, 6½ Th. Schwefelkohlenstoff) mehrere Tage lang in schwachem Sieden und leitete das beim stattfindenden Prozesse auftretende Schwefelwasserstoffgas zur Absorption in eine Lösung von Natriumhydrat. Schon nach zwei Tagen zeigte sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit am Boden des Kolbens eine reichliche, weiße Krystallmasse von gebildetem Sulfocarbxylylidid. Die Flüssigkeit, die noch nach Schwefelwasserstoff roch, wurde nach Herausnahme des gebildeten Produkts von Neuem und zwar annähernd mit dem dritten Theil des oben angeführten Verhältnisses von Schwefelkohlenstoff versetzt und wiederum in schwachem Sieden erhalten, bis die Schwefelwasserstoffbildung aufhörte. Die vollständige Umsetzung des Xylidins zu Dixylylsulfocarbamid ist, wenn man einiger Massen im Großen gearbeitet hat, nach vier bis fünf Tagen erfolgt. Der aus leicht erklärlichem Grunde absichtlich angewandte Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff, wodurch mehr von der neuen Verbindung gelöst wird, läßt sich durch Abdestilliren entfernen und es setzt sich schließlic nach dem Erkalten der Flüssigkeit abermals eine reichlich weiße Krystallmasse am Boden des Kolbens ab. Aus der über der Masse befindlichen Mutterlauge, die auch noch Sulfocarbxylylidid enthält, kann gleichfalls die Verbindung durch Abdestilliren des Alkohols gewonnen werden. Das so erhal-

tene Gesamtprodukt bedarf alsdann nur noch einer einmaligen Umkrystallisation aus heißem Alkohol.

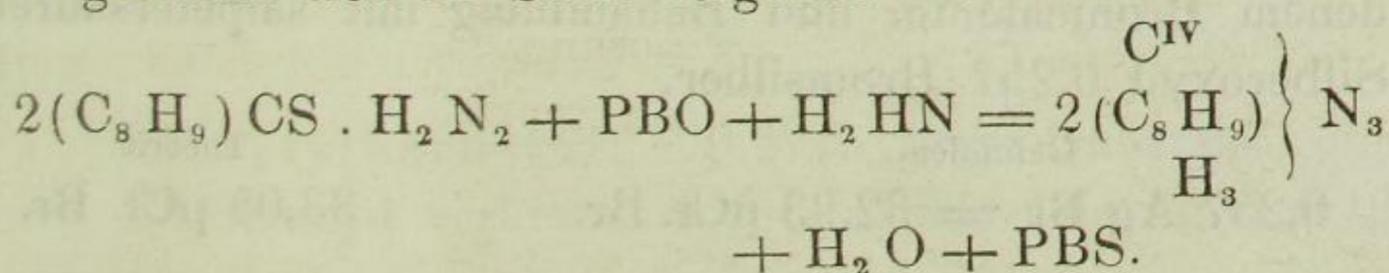
Das Sulfocarbxylylidid ist in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol gelöst krystallisirt es nach dem Erkalten des Lösungsmittels in undeutlich sternförmig gruppirten Nadeln.

Dem bei der Darstellung dieses Körpers stattgefundenen Prozesse wird in folgenden Zeichen Ausdruck gegeben:  $2 (C_8 H_{11} N) + CS_2 = 2 (C_8 H_9) CS . H_2 N_2 + H_2 S$ . Demnach treten bei der Einwirkung zwei Moleküle Xylydin und ein Molekül Schwefelkohlenstoff in Action, wodurch einerseits Sulfocarbxylylidid, andererseits Schwefelwasserstoff gebildet wird.

Nachdem ich so im Besitz von Sulfocarbxylylidid war, erhitze ich annähernd 40 Grm. von demselben, starke alkoholische Ammoniaklösung und reines Bleioxyd zusammen auf einem Wasserbade in einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler. Eine reichliche Quantität von starker alkoholischer Ammoniaklösung, ferner ein großer Ueberschuß von Bleiglätte ist dringend geboten, da einmal während des Erhitzens ein Theil des Ammoniaks durch Verflüchtigung sich dem Prozesse entzieht, sodann auch die Entschwefelung des Sulfocarbxylylids bedeutend rascher von Statten geht, wenn ein Ueberschuß von Bleioxyd zugesetzt war. Man beobachtet bald, schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der erwärmten Flüssigkeit das Eintreten der Reaction; das Bleioxyd setzt sich in Schwefelblei um, welches in der Flüssigkeit suspendirt während des Aufwallens den Inhalt des Kolbens stark schwärzt. Die Untersuchung, ob sich alles Sulfocarbxylylidid in Dixylylguanidin umgesetzt hat, ist nun sehr einfach. Zu dem Zwecke fällt man aus einer wässrigen Lösung eines Bleisalzes durch ein Alkali Bleioxydhydrat, das im Ueberschuß seines Fällungsmittels gelöst wird. Bewirkt ein aus dem Kolben entnommener und filtrirter Theil der Lösung in dem gelösten Bleioxydhydrat einen Niederschlag, der sogleich oder während des Kochens sich bräunt, so ist dadurch die noch nicht vollstän-

dige Entschwefelung des Sulfocarbxylydids angezeigt. In diesem Falle bedarf es eines ferneren Erhitzens der angewandten Substanzen; verändert dagegen der Niederschlag sein Aussehen nicht, so hat sich die Reaction vollendet. Man entfernt alsdann den Kolben aus dem Wasserbade und befreit durch Filtration die Flüssigkeit von dem Bodensatze, der aus Schwefelblei und unzersetztem Bleioxyd besteht. Die Flüssigkeit wird darauf durch theilweises Abdestilliren des Alkohols eingeengt und nach dem Erkalten derselben scheidet sich eine harzartige, amorphe Masse aus, die in verdünnter Salzsäure fast vollständig löslich ist; nur ein geringer Rückstand entzieht sich der Einwirkung der Säure. Aus der salzsauren, filtrirten und verdünnten Lösung wurde auf Zusatz eines Alcalis ein weißer, flockiger Niederschlag gefällt, der aus einem Gemisch aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt wurde.

Ich erhielt so die Base in schönen weißen, verfilzten Nadeln, der, nach der Analyse des Platinsalzes zu schließen, die Formel  $C_{17}H_{21}N_3$  zukommt. Die Bildung des Körpers gestaltet sich im Sinne folgender Zeichen:



Indem der Schwefel im Dixylylsulfocarbamid durch den secundären Rest (HN) des Ammoniaks ersetzt wird, entsteht Dixylylguanidin, Wasser und Schwefelblei.

Zur Feststellung, ob der Körper identisch oder isomer dem Dixylylguanidin sei, das durch Einwirkung von Chlorcyan auf Xylidin entsteht, stellte ich analoge Beobachtungen an, wie sie A. W. Hofmann bei der Beschreibung des  $\alpha$  und  $\beta$  Diphenylguanidins angeführt hat. Ich kann jedoch ein endgültiges Resultat in dieser Frage noch nicht abgeben, da die ausgeführten Bestimmungen der Schmelzpunkte und der Löslichkeitsverhältnisse beider Körper eine Wiederholung der Untersuchung nothwendig erfordern, die in kurzer Zeit anzustellen ich mir vorbehalte.

Bevor ich ein Verzeichniß der Analysen anführe, kann ich nicht unerwähnt lassen, daß es mir gelungen ist noch zwei Verbindungen darzustellen, mit deren Analysen ich noch beschäftigt bin. Es sind dies die Körper Acetonitroxylidid und Nitroxylidin. Letzteren habe ich durch Behandlung des ersteren mit Kalihydrat gewonnen.

### Analysen.

Acetxylidid. 0,4231 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 1,1382 Kohlensäure und 0,3111 Wasser.

Gefunden.	Theorie.
1,1382 CO <sub>2</sub> = 73,36 pCt. C.	73,61 pCt. C.
0,3111 H <sub>2</sub> O = 8,15 pCt. H.	7,97 pCt. H.

Aceto-monobromxylidid. 0,331 Grm. Substanz lieferten, mit Kalk geglüht, nach der Lösung von entstandenem Bromcalcium und Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd 0,257 Bromsilber.

Gefunden.	Theorie.
0,257 Ag Br = 32,93 pCt. Br.	33,05 pCt. Br.

Aceto-bibromxylidid. 0,3352 Grm. Substanz gaben in der Brombestimmung 0,3912 Bromsilber.

Gefunden.	Theorie.
0,3912 Ag Br = 49,64 pCt. Br.	49,84 pCt. Br.

Monobromxylidin. 0,3915 Grm. Platinsalz der Monobrombase hinterließen nach dem Glühen 0,949 Platin.

Gefunden.	Theorie.
0,949 Pt = 24,24 pCt. Pt.	24,35 pCt. Pt.

Bibromxylidin. 0,4092 Grm. Substanz lieferten in der Brombestimmung 0,5523 Bromsilber, 0,5523 Ag Br enthalten 57,42 pCt. Brom.

Gefunden.	Theorie.
0,5523 Ag Br = 57,42 pCt. Br.	57,34 pCt. Br.

I. Monoxylylharnstoff. 0,2483 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5983 Kohlensäure und 0,1778 Wasser.

Gefunden.	Theorie.
0,5983 CO <sub>2</sub> = 65,68 pCt. C.	65,85 pCt. C.
0,1778 H <sub>2</sub> O = 7,93 pCt. H.	7,31 pCt. H.

II. 0,3068 Grm. von derselben Substanz gaben 0,7402 Kohlensäure und 0,2146 Wasser.

Gefunden.	Theorie.
0,7402 CO <sub>2</sub> = 65,77 pCt. C.	65,85 pCt. C.
0,2146 H <sub>2</sub> O = 7,75 pCt. H.	7,31 pCt. H.

Dixylylharnstoff. 0,2719 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,7565 Kohlensäure und 0,1912 Wasser.

Gefunden.	Theorie.
0,7565 CO <sub>2</sub> = 75,87 pCt. C.	76,12 pCt. C.
0,1912 H <sub>2</sub> O = 7,79 pCt. H.	7,46 pCt. H.

Dixylyloxamid. 0,3137 Grm. Substanz gaben durch die Elementaranalyse 0,8378 Kohlensäure und 0,1965 Wasser.

Gefunden.	Theorie.
0,8378 CO <sub>2</sub> = 72,80 pCt. C.	72,97 pCt. C.
0,1965 H <sub>2</sub> O = 6,94 pCt. H.	6,75 pCt. H.

Dixylylguanidin. 0,3004 Platinsalz hinterliessen nach dem Glühen 0,0623 Platin.

Gefunden.	Theorie.
0,0623 Pt = 20,73 pCt. Pt.	20,90 pCt. Pt.

0,213 Grm. Platinsalz lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3355 Kohlensäure und 0,0952 Wasser

Gefunden.	Theorie.
0,3355 CO <sub>2</sub> = 42,95 pCt. C.	43,08 pCt. C.
0,0952 H <sub>2</sub> O = 4,92 pCt. H.	4,64 pCt. H.

Dixylylguanidin durch Entschwefelung dargestellt. 0,6313 Platinsalz hinterliessen nach dem Glühen 0,1325 Platin.

Gefunden.	Theorie.
0,1325 Pt. 20,98 pCt. Pt.	20,90 pCt. Pt.

Vorstehende Untersuchungen sind im Laboratorium des Herrn Professor A. W. Hofmann gemacht und drängt es mich ihm an dieser Stelle meinen lebhaftesten Dank für die Freundlichkeit auszusprechen, mit der er durch Rath und That diese Arbeit förderte, gleichwie für die lebenswürdige Belehrung überhaupt, die er mir während eines ganzen Jahres so reichlich zu Theil werden liess.

Chemia 1306



