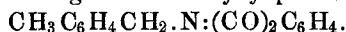


496. R. Brömme: Ueber einige Amidoderivate des *m*-Xylols.

[Aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin No. DCCXXVI.]

(Eingegangen am 10. August.)

Für die folgenden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel angestellten Versuche diente als Ausgangsmaterial *m*-Xylylbromid, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$, welches nach den Vorschriften von Schramm¹⁾, Radziscewski und Wispek²⁾ dargestellt wurde, indem man im Sonnenlicht in 1 Molekül siedendes *m*-Xylol 2 Moleküle Brom eintröpfen liess, das Reactionsproduct fractionirte und den bei 215° siedenden Antheil sammelte. Letzterer ist eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft bald grün und braun wird, die Augen und Schleimhäute der Nase stark afficirt. Die Ausbeute an *m*-Xylylbromid betrug circa 75 pCt. der theoretischen Menge.

Darstellung des *m*-Xylylphtalimids,

m-Xylylbromid und Phtalimidkalium werden, entsprechend den Angaben von S. Gabriel³⁾ und H. Strassmann⁴⁾ in gleichen Mengen innig vermischt und im Paraffinbad allmählich auf 180—200° eine Stunde lang im Kölbchen erhitzt. Das geschmolzene Product zieht man mit kochendem Wasser aus und bläst mit Wasserdampf das unangegriffene *m*-Xylylbromid ab. Der ungelöste Antheil, *m*-Xylylphtalimid, krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, weissen, sechsseitigen Nadeln, die in Aether, Chloroform und Alkali leicht löslich sind und bei 117—118° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Gefunden
C	76.49	76.33 pCt.
H	5.17	5.21 »
N	5.57	5.69 »

m-Xylylphtalaminsäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{.NH.CO.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$.

m-Xylylphtalimid wurde längere Zeit mit der berechneten Menge Natronlauge gekocht und der entstandenen Lösung Salzsäure zugesetzt; es fiel eine anfangs weiche, kittähnliche, beim Erkalten fest werdende Masse aus, welche aus heissem Alkohol, Aether oder Eisessig in fein verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt 131° anschiesst und aus

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1278.²⁾ Diese Berichte XV, 1745; XVIII, 1282.³⁾ Diese Berichte XX, 2225; XXI, 556.⁴⁾ Diese Berichte XXI, 576.

Xylylphtalaminsäure besteht. Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

Ber. für $C_{16}H_{15}NO_3$	Gefunden
C 71.37	71.12 pCt.
H 5.57	5.82 »

Digerirt man die Säure mit Ammoniak, verdunstet die überschüssige Base, filtrirt und versetzt mit Silbernitrat, so erhält man das Silbersalz, $C_{16}H_{14}NO_3Ag$, als weissen, in kochendem Wasser leicht löslichen Niederschlag.

Berechnet	Gefunden
Ag 28.74	28.52 pCt.

Die ammoniakalische Lösung der *m*-Xylylphtalaminsäure giebt mit Kupfersulfat ein in heissem Wasser wenig, in verdünnten Säuren leicht lösliches, schön blaugrün gefärbtes Salz.

Spaltung des *m*-Xylylphtalimids mit concentrirter Salzsäure.

15 g *m*-Xylylphtalimid werden mit 50—60 ccm concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 1—2 Stunden auf 180—200° erhitzt. Der entstandene Krystallbrei wird mit kaltem Wasser versetzt, die abgeschiedene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, filtrirt die noch ausgeschiedene Phtalsäure und dampft bis zur Krystallhaut ein, wonach sich *m*-Xylylaminchlorhydrat, $CH_3C_6H_4CH_2NH_2 \cdot HCl$, in derben, weissen, rhombischen Krystallen ausscheidet. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol tritt das Salz in feinen, verzweigten Nadeln auf. Eine Chlorbestimmung ergab:

Ber. für $C_8H_{12}NCl$	Gefunden
Cl 22.54	22.38 pCt.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Salzes mit festem Alkali, so scheidet sich *m*-Xylylamin, $CH_3C_6H_4CH_2NH_2$, als dunkelbraun gefärbte Oelschicht ab. Diese wird mit Aether aufgenommen und mit festem Alkali getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers und nach mehrfacher Fractionirung gewinnt man das *m*-Xylylamin als eine wasserhelle, schwach lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 201—202° bei 753 mm Barometerstand. Das *m*-Xylylamin mischt sich leicht mit Aether und Alkohol, zeigt stark basischen Geruch, zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an und erstarrt dabei zu kleinen, weissen Krystallen. Das Platinsalz, $(C_8H_{11}N)_2H_2PtCl_6$, fällt aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid in goldgelben, glänzenden Blättchen und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Schmelzpunkt 212°.

Ber. für $(C_8H_9NH_2)_2PtH_2Cl_6$	Gefunden
Pt 29.85	30.00 pCt.

Von den Salzen mögen noch erwähnt werden: das Sulfat, Schmp. 248°, das Oxalat, Schmp. 172°, beide in weissen, leicht wasserlöslichen Blättchen krystallisirend. Die Analyse des Oxalats, $[\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2]_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, ergab:

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$	Gefunden
68.07	67.94 pCt.
7.19	7.26 »

Das Pikrat entsteht, wenn die freie Base mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt wird; es krystallisirt aus Aether, aus Alkohol in sternförmig gruppirtten Nadeln vom Schmelzpunkt 156°, die sich schon bei 170—175° zersetzen.

m-Xylylthioharnstoff, $\text{NH}_2\text{CSNHC}_8\text{H}_9$,

bildet sich aus *m*-Xylylaminchlorhydrat und Rhodankalium in concentrirter wässriger Lösung. Durch Lösen in absolutem Alkohol wird der Harnstoff vom Chlorkalium getrennt. Er krystallisirt in weissen, radial gruppirtten Nadeln vom Schmelzpunkt 112°. Eine Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
S 17.77	17.65 pCt.

m-Dixylylthioharnstoff, $\text{CS}(\text{NHC}_8\text{H}_9)_2$,

wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung des *m*-Xylylamins und Schwefelkohlenstoff mit oder ohne Zusatz von alkoholischer Kalilauge 2—3 Stunden am Rückflusskühler kocht. Beim Erkalten krystallisirt der Harnstoff in sternförmig angeordneten, durchsichtigen Nadeln, welche bei 97° schmelzen, in Wasser, Säuren und Alkali unlöslich sind und schwachen Rettiggeruch zeigen. Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden	
		I.	II.
O	71.63	71.49	71.32 pCt.
H	7.09	7.3	7.45 »
S	11.35	11.52	10.92 »

m-Xylylsenfö, $\text{CS:N.C}_8\text{H}_9$.

Die alkoholische Lösung des *m*-Xylylamins wird mit Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne eingedampft; es hinterbleibt eine weisse, krystallinische Masse, welche aus dithiocarbaminsaurem Salz besteht. Wird diese mit soviel Quecksilberchlorid vermischt, dass auf 2 Moleküle *m*-Xylylamin 1 Molekül Quecksilberchlorid kommen, und der Destillation unterworfen, so geht ein Oel über, welches den das Senfö, charakterisirenden Rettiggeruch zeigt.

Bessere Ausbeuten lassen sich nach der von A. W. Hofmann¹⁾ angegebenen Methode erzielen. 1 Theil Dixylylharnstoff wird mit der 2—3 fachen Menge syrupöser Phosphorsäure so lange am Rückfluss erhitzt, bis das Aufschäumen aufhört, das entstandene Senföl mit Wasserdampf abgeblasen, mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben fractionirt. Eine vollständige Analyse war der geringen Ausbeute wegen leider nicht möglich. Die Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für C_9H_9NS	Gefunden
S 19.63	19.12 pCt.

Erwärmt man das Senföl mit Ammoniak auf dem Wasserbade, so bildet sich *m*-Xylylthioharnstoff, der in seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen *m*-Xylylthioharnstoff übereinstimmt.

m-Xylylharnstoff, $NH_2CONHC_8H_9$.

Salzsaures *m*-Xylylamin wurde mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat zusammengebracht. Beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade schieden sich lange, dünne, durchsichtige Nadeln aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol einen constanten Schmelzpunkt von 148° zeigten.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

Ber. für $C_9H_{12}N_2O$	Gefunden
C 65.85	65.36 pCt.
H 7.32	7.54 »

m-Dixylylharnstoff, $CO(NHC_8H_9)_2$,

wird gebildet, wenn man *m*-Xylylamin und Phosgen in ätherischer Lösung reagiren lässt. Die Masse wird mit Wasser ausgezogen und aus Aether oder Alkohol umkrystallisirt, wobei man den Harnstoff in feinen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 137° erhält.

Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$	Gefunden
C 76.12	75.95 pCt.
H 7.46	7.63 »

m-Xylylphenylharnstoff, $CO < \begin{smallmatrix} NH \cdot C_8H_9 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$,

wird durch Vermischen von *m*-Xylylamin und Carbanil, $C_6H_5 \cdot N : CO$, erhalten; er krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Chloroform und stellt weisse, verfilzte Nadeln dar, welche bei 131° schmelzen. Auch in Benzol und Eisessig ist dieser Harnstoff leicht löslich.

¹⁾ Diese Berichte XV, 985.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	75.00	74.85	74.50 pCt.
H	6.67	7.03	7.07 »

m-Benzoylxylylamin, $C_8H_9NHC_6H_5CO$.

Werden 2 Moleküle *m*-Xylylamin mit 2 Molekülen Benzoylchlorid auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt, so entsteht eine weisse Masse, welche man mit heissem Wasser auszieht. Der Rückstand wird aus Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 69° erhalten und ist in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol leicht löslich.

	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
C	80.00	79.64 pCt.
H	6.67	7.25 »

m-Acetylxylylamin, $C_8H_9NHC_2H_3O$.

m-Xylylamin und Essigsäureanhydrid werden im Mengenverhältniss 2.5 zu 2 g zusammengewogen und dann mit Wasser versetzt; das dadurch abgeschiedene, ölige Liquidum wurde mit Aether aufgenommen, zeigte nach dem Verdunsten desselben den Siedepunkt $235-240^{\circ}$ und ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$	Gefunden
C	73.62	73.32 pCt.
H	7.98	8.25 »

Das Ausgangsmaterial für den zweiten Theil dieser Untersuchungen bildete *m*-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, welches nach den Angaben von Radziscewski und Wispek ¹⁾, Schramm ²⁾ und Colson ³⁾ erhalten wurde, indem man in 1 Molekül siedendes *m*-Xylol 4 Moleküle Brom eintröpfelte. Nach dem Erkalten wird die feste, krystallinische Masse mit der Pumpe abgesogen, mit wenig Aether ausgewaschen und aus Chloroform oder Ligroin in langen, prismatischen Nadeln erhalten, welche den von Radziscewski nachträglich richtig angegebenen Schmelzpunkt $76-77^{\circ}$ haben. Auch dieses Bromid greift die Augen und Schleimhäute der Nase heftig an. Die Ausbeuten betragen ca. 30—35 pCt. der Theorie.

Darstellung des *m*-Xylylendiphtalimids,
 $C_6H_4[CH_2N(CO)_2C_6H_4]_2$.

26 g *m*-Xylylenbromid werden mit 45 g Phtalimidkalium innig gemischt und im offenen Kolben auf $180-200^{\circ}$ eine Stunde lang im

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1282.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1278.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. [6], 6, 104.

Paraffinbade erhitzt. Der fest gewordene Kolbeninhalt wird 6—8 mal mit Wasser ausgekocht; er krystallisirt aus Eisessig in schönen, weissen, glänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 237° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{24}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
C 72.72	72.62 pCt.
H 4.04	4.42 »

Um die entsprechende Diphtalaminsäure zu erhalten, kochte man das *m*-Xylylendiphtalimid mit Natronlauge längere Zeit, filtrirte vom ungelösten Theil und fügte zum Filtrat Salzsäure, wobei ein weisses, amorphes Pulver ausfiel, welches indessen aus keinem der zu Gebote stehenden Lösungsmitteln krystallinisch erhalten werden konnte. Da auch die Analysen nur ungenaue Zahlen lieferten, so wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Spaltung des *m*-Xylylendiphtalimids mit concentrirter Salzsäure.

Das *m*-Xylylendiphtalimid wird mit der 3—4 fachen Menge concentrirter Salzsäure im Digestionsrohr 2—3 Stunden lang auf 200 bis 220° erhitzt. Das Reactionsproduct, welches aus Phtalsäure und salzsaurem Diamin besteht, wird mit kaltem Wasser vermischt, die ausgeschiedene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Das dabei zurückbleibende salzsaure *m*-Xylylendiamin $C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot 2HCl$ stellt aus heissem Wasser umkrystallisirt lange, durchsichtige Nadeln dar, welche sich leicht in verdünntem Alkohol lösen. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_{14}N_2Cl_2$	Gefunden
C 45.94	45.65 pCt.
H 6.69	6.73 »
N 13.39	13.43 »
Cl 33.98	33.65 »

Das Platinsalz, $C_6H_4(CH_2NH_2)_2H_2PtCl_6$, tritt in derben, bernsteingelben Blättchen auf.

Berechnet	Gefunden
Pt 36.37	35.94 pCt.

m-Xylylendiamin, $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$.

Zur Isolirung der freien Base versetzt man die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit festem Alkali und extrahirt mit Aether. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit festem Alkali und Verdunsten des Aethers wurde das zurückbleibende Oel einer zweimaligen Fractionirung unterzogen. Das *m*-Xylylendiamin siedet bei $245 - 248^{\circ}$ (Barometerstand 756.5) und bildet eine wasserhelle

Flüssigkeit, besitzt basischen Geruch, mischt sich leicht mit Alkohol und Aether, schwerer mit Wasser. Beim Kochen an der Luft zieht es begierig Kohlensäure an und erstarrt dabei zur weissen, festen Masse.

Das Pikrat, $C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot 2C_6H_4(NO)_3OH$,

krystallisirt in gelben, glänzenden, schuppenförmigen Blättchen. Es entsteht auf Zusatz von Pikrinsäure zu einer wässerigen Lösung des *m*-Xylylendiamins. Es zersetzt sich bei $185 - 190^\circ$ ohne zu schmelzen. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{20}H_{18}N_8O_4$	Gefunden
C 40.40	40.32 pCt.
H 3.04	3.42 »

m-Diacetylxlylendiamin, $C_6H_4(CH_2NHC_2H_3O)_2$,

entsteht, wenn man die berechneten Mengen des salzsauren *m*-Xylylendiamins mit wasserfreiem essigsäuren Natrium und Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser auskocht, ammoniakalisch macht und das ausgeschiedene Oel mit Chloroform aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt eine weisse, strahlig-krystallinische Masse zurück, welche sich leicht in Benzol, Aether, Alkohol und heissem Wasser löst. Schmp. $118 - 119^\circ$.

Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C 65.45	65.16 pCt.
H 7.27	7.43 »

497. A. Ladenburg und J. Abel: Nachtrag zu der Mittheilung über das Aethylenimin.

(Eingegangen am 14. August.)

In der Abhandlung über Aethylenimin haben wir angegeben, dass die Dampfdichtebestimmung zur doppelten Moleculargrösse, d. h. zur Formel $(C_2H_4NH)_2$ führt. Dadurch aber wird die Frage nach der Identität des Aethylenimins oder besser Diäthylenimins mit dem Diäthylendiamin nahe gelegt. Zur Entscheidung derselben haben wir das letztere, das bisher nur sehr ungenügend bekannt ist, durch Einwirkung von Aethylenchlorür auf Äthylendiamin dargestellt. Nach unsern bisherigen vorläufigen Versuchen scheinen die beiden Verbindungen nicht identisch zu sein, doch wollen wir uns hier noch