

sonderen Dank ausspreche, wurde fractionirt und nach der Sandmeyer'schen Methode in das Nitril übergeführt, indem diazotirte salzsaure *m*-Toluidinlösung in heisse, frisch bereitete Kupfercyanurlösung eingetragen wurde.

Das entstandene Nitril wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt. Durch Ausschütteln mit Aether wurde das gelbe Oel von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Um mitüberdestillirte Kresole zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, wobei die Kresole in wasserlösliche Natriumsalze übergingen. Die ätherische Flüssigkeit lieferte nach dem Trocknen über Chlorcalcium beim Fractioniren reines *m*-Tolunitril vom Sdp. 206—210°¹⁾.

m-Tolubenzylamin.

Das *m*-Tolunitril wurde nach der Ladenburg'schen Methode der Reduction unterworfen. Je 10 g Nitril wurden in einem geräumigen Kolben, der mit einem möglichst langen, aufsteigenden Kühler verbunden war, mit der 30-fachen Menge ganz absoluten Alkohols auf dem Wasserbade erhitzt und zu der siedenden Flüssigkeit 30 g metallisches Natrium, welches in kleine Stücke zerschnitten und unter wasserfreiem Aether getrocknet war, allmählich eingetragen. Nach dem Erkalten wurde das entstandene Natriumäthylat mit etwa der gleichen Menge Wasser zersetzt, der Alkohol abdestillirt, wobei Spuren der Base mit übergingen, die dadurch gewonnen wurden, dass das alkoholische Destillat mit Salzsäure angesäuert und die salzsaure Base vom Alkohol durch Destillation befreit wurde.

Die alkalische Lösung wurde darauf der Dampfdestillation unterworfen. Dabei ging die Base als farbloses Oel über. Die überdestillirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt, filtrirt, bis auf etwa 50 ccm eingedampft und im Schütteltrichter mit Natronlauge versetzt. Es schied sich die Base als hellgelbes Oel ab, welches mit Aether aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers destillirt wurde. Die Hauptmenge der Base ging zwischen 192 und 195° über.

Statt das Natriumäthylat mit Wasser zu zersetzen, wurde später ein anderer Weg eingeschlagen. Zu der alkoholischen Lösung des Natriumäthylats wurde concentrirte Salzsäure unter guter Kühlung des Kolbens bis zur sauren Reaction allmählich hinzugefügt. Von der alkoholischen Lösung, welche jetzt das salzsaure Salz der Base enthielt, wurde das unlösliche Chlornatrium abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt. Aus der alkalischen Lösung wurde die freie Base wieder mit Wasserdampf übergetrieben und auf dieselbe Weise wie

¹⁾ Diese Berichte 22, 841.

vorhin gewonnen. Bei beiden Methoden war die Ausbeute dieselbe und betrug etwa 35 pCt. des angewandten Nitrils.

Die so dargestellte, anfangs farblose, später sich gelblich färbende Flüssigkeit vom Sdp. 192—195° zeigte stark basische Eigenschaften, besass aminartigen Geruch, der an Häringslake erinnerte und zog aus der Luft Kohlensäure an.

0.1201 g Subst.: 12.6 ccm N (20°, 753.2 mm).

$C_6H_4(CH_3)CH_2.NH_2$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.89.

Diese Base, *m*-Tolubenzylamin, musste identisch sein mit dem Körper, den Brömme¹⁾ aus *m*-Xylylphtalimid und Salzsäure erhielt und *m*-Xylylamin nannte. (Ich werde auch im Folgenden die Namen Tolubenzylamin und Xylylamin zur Bezeichnung der Herkunft der Basen vorläufig beibehalten.) Die Angaben Brömme's über Siedepunkte der Base, sowie die Schmelzpunkte verschiedener Salze stimmten durchaus nicht mit den von mir erhaltenen Zahlen der entsprechenden Tolubenzylaminverbindungen überein. Es war:

nach Brömme

Tolubenzyl-Amin, Sdp. 192—195°,	Xylyl-Amin, Sdp. 201—202°,
» Chlorid, Schmp. 184°,	» ? von Br. nicht angegeben,
» Oxalat, Schmp. 168°,	» Oxalat, Schmp. 172°,
» Pikrat, als Oel erhalten,	» Pikrat, Schmp. 156°,
» Pt-Doppelsalz, Schmp. 174°,	» Pt-Doppelsalz, Schmp. 212°.

Vollkommen übereinstimmend wurde nur der Schmelzpunkt der betreffenden Harnstoffverbindung gefunden, nämlich 148°, wie ihn auch Brömme angiebt.

Dagegen zeigte eine Base, welche Pieper²⁾ durch Erhitzen von Xylylchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 116°, neben Diamin und Triamin, erhielt und auch Xylylamin nannte, und welche von Beilstein in seinem Handwörterbuch der organischen Chemie (3. Auflage, II. Theil, S. 545) als vermuthliches *m*-Tolylmethylamin bezeichnet wird, dieselben Eigenschaften, wie das von mir dargestellte Tolubenzylamin. Pieper giebt als Siedepunkt der Base 196° an und als Schmelzpunkt des Chlorides 185°, während als entsprechende Zahlen für Tolubenzylamin 192—195° resp. 184° gefunden wurden. Auch das aus den Salzen durch Natronlange zurückerhaltene Tolubenzylamin soll wieder bei 192—195°.

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass zunächst *m*-Tolubenzylamin mit dem von Pieper dargestellten Xylylamin identisch war, und dass ferner die Abweichungen beider von den Angaben über Brömme's Xylylamin auf eine eventuelle Isomerie zwischen den beiden erstgenannten Körpern einerseits und Brömme's Xylylamin andererseits zurückzuführen sei.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2701.

²⁾ Ann. d. Chem. 151, 129.

Da eine Isomerie zwischen dem *m*-Tolubenzylamin und dem *m*-Xylylamin schwer zu erklären wäre, so beschloss ich zunächst, die Angaben Brömme's auf ihre Richtigkeit zu prüfen und danach *m*-Xylylamin darzustellen.

Xylylphtalimid¹⁾, das durch Einwirkung von *m*-Xylylbromid auf Phtalimidekalium erhalten war, wurde mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr 1–2 Stunden bei 180–200° erhitzt. Die Krystallmasse wurde mit Wasser versetzt und die Mischung von abgeschiedener Phtalsäure durch Filtration befreit. Aus der salzsauren klaren Flüssigkeit wurde durch überschüssige Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt, welche mit Aether aufgenommen und fractionirt wurde; sie sott bei 199–200° (747 mm Barometerstand) und zeigte die von Brömme angegebenen Eigenschaften.

Der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes wurde bei 208° liegend gefunden, also auch nicht übereinstimmend mit dem des salzsauren Tolubenzylamins (184°) und dem Xylylamin von Pieper (185°). Die Angaben Brömme's über die Platinchloriddoppelverbindung (Schmp. 213°) und den Xylylharnstoff (Schmp. 148°) wurden durch meine Schmelzpunktbestimmungen bestätigt. Die Platinverbindung des *m*-Xylylamins wurde analysirt.

0.1289 g exsiccatorrockne Sbst.: 0.0385 g Pt.

(C₈H₉.NH₂.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 29.91. Gef. Pt 29.87.

Der Umstand nun, dass die Harnstoffverbindungen des Xylylamins und des Tolubenzylamins in Bezug auf die Schmelzpunkte genau übereinstimmten, ferner die Thatsache, dass der Tolubenzylharnstoff vollkommen rein erhalten wurde, führte mich darauf, aus dem Tolubenzylharnstoff die Base zurückzugewinnen. Die Reinheit des Tolubenzylharnstoffes wurde durch die Analyse bewiesen:

0.1988 g Sbst.: 0.1335 g H₂O, 0.4787 g CO₂.

C₈H₉.NH.CO.NH₂. Ber. C 65.85, H 7.32.

Gef. » 65.67, » 7.46.

m-Tolubenzylharnstoff.

Salzsaures Tolubenzylamin wurde in Wasser gelöst und dazu eine wässrige Lösung der äquivalenten Menge von cyansaurem Kalium hinzugefügt; nach gelindem Erhitzen auf dem Wasserbade trat die Bildung des Harnstoffes ein, der von der Mutterlauge getrennt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten der Lösung schieden sich feine, weisse Nadeln ab, welche den Schmp. 148° besaßen und die oben angegebenen Analysenwerthe lieferten.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2700.

Dieser Tolubenzylharnstoff wurde, mit concentrirter Natronlauge gemischt, in einem Destillirkolben vorsichtig erhitzt. Es wurde dadurch die Base wieder in Freiheit gesetzt und ging mit den Wasserdämpfen über; zu gleicher Zeit bildete sich Ammoniak, während Natriumcarbonat in dem Kolben zurückblieb. Die Base wurde mit Aether aufgenommen, getrocknet und destillirt. Fast die gesammte Menge der Base sott bei 198° — 199° , also nur um einen Grad niedriger, als das *m*-Xylylamin, wodurch schon mit ziemlicher Sicherheit die Identität von *m*-Tolubenzylamin und *m*-Xylylamin dargelegt wurde. Zum fernerer Nachweise der Identität der beiden Basen wurden aus dem gereinigten Tolubenzylamin folgende Salze dargestellt:

Das salzsaure Salz wurde in farblosen Büscheln erhalten, deren Schmelzpunkt glatt bei 208° lag. Das schwefelsaure Salz bildete weisse Blättchen, welche bei 248° unter Zersetzung schmelzen. Der Schmelzpunkt der Platinverbindung lag bei 213° .

Eine Platinbestimmung ergab in 0.1534 g Sbst.: 0.0459 g Pt.

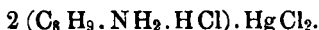
$(C_8H_9.NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.91. Gef. Pt 29.92.

Die aus dem Tolubenzylharnstoff rückwärts dargestellte Base zeigte also jetzt dieselben Eigenschaften wie die entsprechenden Verbindungen des *m*-Xylylamins, sodass an einer Identität der beiden Basen nicht mehr zu zweifeln war. Die Verschiedenheit der Siede- und Schmelz-Punkte der Basen resp. ihrer Salze kann nur dadurch erklärt werden, dass das Tolubenzylamin fremde Beimengungen enthielt, Verunreinigungen, welche sich auch in dem von Pieper dargestellten Xylylamin vorfinden mussten.

Aus dem *m*-Xylylamin wurde noch Folgendes dargestellt:

Quecksilberdoppelsalz.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren *m*-Xylylamins mit kalt gesättigter Quecksilberchlorid-Lösung, so entsteht ein weisser Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist und beim Umkrystallisiren weisse Blättchen bildet, deren Schmelzpunkt bei 184° liegt. Die Analyse rechtfertigte die Formel



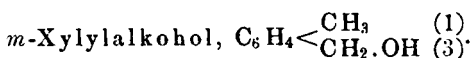
0.1837 g Sbst.: 0.2207 g CO_2 , 0.0707 g H_2O . — 0.4218 g Sbst.: 0.1692 g HgS.

Ber. C 32.87, H 4.11, Hg 34.25.

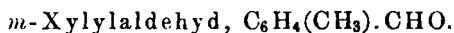
Gef. » 32.77, » 4.27, » 34.58.

Es verbindet sich also 1 Mol. Quecksilberchlorid mit 2 Mol. salzsaurer Base.

Das Goldchloriddoppelsalz konnte nicht erhalten werden, da Goldchlorid beim Zusatz zur salzsauren Lösung der Base zu metallischem Golde reducirt wurde.



6 g Xylylamin wurden in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst und dazu eine Lösung von 4 g Kaliumnitrit, etwas mehr als die theoretische Menge, hinzugefügt. Schon in der Kälte fand schwache Stickstoffentwicklung statt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich auf der Flüssigkeit ein dunkelbraunes Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wurde. Der Aether wurde verjagt und das dunkelbraune Oel mittels Wasserdampf gereinigt. Es ging ein hellgelbes Oel über, welches mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und nach dem Trocknen destillirt wurde. Bei $213 - 215^\circ$ ging der Alkohol als fast farblose Flüssigkeit über; er besass somit dieselben Eigenschaften, wie der von Radziszewski und Wispek¹⁾ durch Verseifen des *m*-Xylylessigsäureesters erhaltene *m*-Xylylalkohol.



Der Xylylalkohol wurde in der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure suspendirt und tropfenweise eine Lösung der entsprechenden Menge doppeltchromsauren Kaliums hinzugefügt. Kühlung erwies sich nicht als nothwendig. Die Flüssigkeit, welche starken Bittermandelölgeruch zeigte, wurde der Dampfdistillation unterworfen, wobei der Aldehyd als ein hellgelbes Oel übergang, welches in die Natriumbisulfidverbindung übergeführt wurde. Aus dieser Verbindung, welche weisse, seidenglänzende Schuppen darstellte, wurde durch Natronlauge der Aldehyd wieder abgeschieden, der in Aether gelöst, getrocknet und destillirt wurde. Er sott bei $197 - 198^\circ$ und stellte ein farbloses, lichtbrechendes Oel dar, welches starken Bittermandelölgeruch besass. Der Körper reducirte ammoniakalische Silberlösung und zeigte in allem dieselben Eigenschaften des Aldehydes, den Bornemann²⁾ nach der Étard'schen Reaction durch Einwirkung von Chromylchlorid auf *m*-Xylol erhalten hatte.

Semicarbazon des *m*-Xylylaldehyds, $C_6H_5:N.HN.CO.NH_2$.

Salzsaures Semicarbazid (1 g) wurde mit Natriumacetat (1.5 g) in wenig Wasser gelöst und eine alkoholische Lösung von 1 g *m*-Xylylaldehyd hinzugefügt. Beim Umrühren entstand sofort ein dicker Krystallbrei, welcher mit Alkohol bis zur klaren Lösung versetzt wurde. Nach längerem Stehen schieden sich an der Wandung des Gefässes feine, weisse Nadeln ab, deren Menge dadurch vermehrt wurde, dass die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt wurde, worauf ein krystallinischer Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend, entstand.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1747.

²⁾ Diese Berichte 17, 1462.

Das Semicarbazon schmilzt glatt bei 216°, ist in Alkohol und Aether löslich, dagegen unlöslich in Wasser.

0.1636 g Sbst.: 0.0958 g H₂O, 0.3665 g CO₂.

C₉H₁₁N₃O. Ber. C 61.02, H 6.23.

Gef. » 61.09, » 6.50.

m-Methylphenyläthylamin, C₆H₄ $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ < \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$

Nach den Angaben von Radziszewski und Wispek¹⁾ wurde aus *m*-Xylylbromid und Cyankalium Methylphenylessigsäurenitril (*m*-Xylylcyanid) dargestellt. Das Nitril wurde 10-grammweise der Reduction nach der Ladenburg'schen Methode unterworfen und in derselben Weise behandelt, wie das *m*-Tolunitril. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die stark alkalisch reagirte, begierig Kohlensäure aus der Luft anzog, aber wenig ausgeprägten Geruch besass. Der Siedepunkt der Base liegt bei 214–215° unter 744 mm Druck.

0.1157 g Sbst.: 10.5 ccm N (20°, 754 mm).

C₉H₁₃N. Ber. N 10.37. Gef. N 10.30.

Das salzsaure Salz bildet sich leicht unter starker Wärmeentwicklung beim Neutralisiren der Base mit verdünnter Salzsäure und bildet nach dem Umkrystallisiren weisse, feine Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 159° liegt.

Das Platindoppelsalz lässt keine Krystallform erkennen; es schmilzt bei 243° unter Verkohlung.

0.0844 g Sbst.: 0.0240 g Pt.

(C₉H₁₁.NH₂.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 28.68. Gef. Pt 28.51.

Goldchloriddoppelsalz.

Beim Versetzen einer wässrigen Lösung der salzsauren Base mit Goldchlorid entsteht sofort ein hellgelber Niederschlag, der sich theilweise in warmem Wasser löst, theils sich als Oel zu Boden setzt. Beim Erkalten wird das Oel krystallinisch fest, und es scheidet sich das gelöste Salz in grossen goldglänzenden Blättchen ab, die in warmem Wasser, auch in Aether, leicht löslich sind. Beim Erhitzen sintert die Verbindung bei 73° und schmilzt undeutlich bei 85°.

0.2356 g exsiccatorrockne Sbst.: 0.0977 g Au.

C₉H₁₁.NH₂.HCl.AuCl₃. Ber. Au 41.47. Gef. Au 41.46.

Pikrat, C₆H₄(CH₃).CH₂.CH₂.NH₂, C₆H₂(NO₃)₃.OH.

Werden äquivalente Mengen der Base und Pikrinsäure, beide in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so bilden sich beim Verdunsten des Alkohols schöne gelbe Blättchen, die in Wasser unlöslich sind. Das Salz schmilzt glatt bei 173°.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1282.

0.1648 g Sbst.: 0.0691 g H₂O, 0.2990 g CO₂. — 0.2016 g Sbst.: 27 ccm N (18°, 746 mm).

C₁₅H₁₆O₇N₄. Ber. C 49.45, H 4.40, N 15.38.

Gef. » 49.48, » 4.65, » 15.17.

Der Harnstoff wird in gleicher Weise erhalten, wie der Tolu-benzylharnstoff. Er bildet weisse Blättchen, die bei 84° schmelzen.

0.1665 g Sbst.: 0.4104 g CO₂, 0.1190 g H₂O.

C₉H₁₁.NH.CO.NH₂. Ber. C 67.42, H 7.86.

Gef. » 67.22, » 7.93.

Benzoyl-*m*-methylphenyläthylamin, C₉H₁₁.NH.CO.C₆H₅.

Salzsaure Base wurde mit Natronlauge und Benzoylchlorid kurze Zeit geschüttelt. Beim Ausschütteln der weissen Krystallmasse mit Aether wurde von diesem die Benzoylverbindung aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein hellgelbes Oel zurück, welches wegen Mangel an Material durch Destillation nicht gereinigt werden konnte. Nach mehrtägigem Stehen erstarrte das Oel zu einer festen krystallinischen Masse, welche analysirt wurde.

0.1498 g Sbst.: 0.4898 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₁₆H₁₇ON. Ber. C 80.33, H 7.11.

Gef. » 80.07, » 7.83.

N-*m*-Tolyl-äthyl-dihydroisindol, C₆H₄< $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ >N.C₉H₁₁.

Die Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf primäre aromatische Amine hängt davon ab, ob das Amin einen zur Amidogruppe orthoständigen Substituenten besitzt oder nicht. Im ersten Falle entsteht ein Xylylendiaminderivat, C₆H₄(CH₂.NH.R)₂, während im zweiten Falle unter Ringbildung ein Dihydroisindolderivat gebildet wird ¹⁾. Ein derartiger Körper musste auch bei der Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf *m*-Methylphenyläthylamin entstehen. Es wurden 2.6 g *o*-Xylylenbromid in Alkohol gelöst und mit 4 g der dreifachen äquivalenten Menge, der freien Base eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt, wobei die farblose Flüssigkeit sich röthlich färbte.

Der Alkohol wurde abdestillirt, wobei, ausser bromwasserstoffsaurer Base, ein in Wasser unlösliches Oel zurückblieb, welches mit Aether aufgenommen und getrocknet wurde. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb wieder ein öliger Rückstand, der auch in der Kälte nicht fest wurde. Da wegen Mangel an Material davon abgesehen werden musste, das Oel durch Destillation im Vacuum zu reinigen, so wurde zur Analyse die Platinchlorid-Doppelverbindung herangezogen.

¹⁾ Scholtz, diese Berichte 31, 414, 627.

Das Oel wurde mit concentrirter Salzsäure übergossen, wobei es theilweise verharzte, theils in Lösung ging. Die farblose filtrirte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Platinchlorid-Lösung versetzt. Es entstand ein gelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen theilweise schmierig zusammenballte. Die klare, heisse Lösung liess beim Erkalten das Doppelsalz in kleinen, gelben Krystallen fallen, welche bei 216° undeutlich unter Verkohlung schmolzen.

Eine Platinbestimmung ergab in 0.0936 g bei 100° getrockneter Substanz 0.0212 g Pt.

$(C_{17}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.41. Gef. Pt 22.65.

Es war also auch in diesem Falle Ringbildung eingetreten.

175. A. Ladenburg und K. Scholtze: Ueber α_1 -Methylpyridincarbonsäure.

(Eingegangen am 31. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das von dem Einen von uns (L.) entdeckte α_1 -Lutidin¹⁾ ist jetzt durch die Fabrik Erkner in grösserer Menge zugänglich. Man gewinnt es verhältnissmässig leicht, wenn man die von dort bezogene Fraction 142— 147° nach der früher beschriebenen Methode durch das Hg-Salz reinigt, wodurch man die reine Base von den dort angegebenen Eigenschaften gewinnt.

Früher standen nur kleine Mengen der Base zu Gebote, sodass nur die Dicarbonsäure durch Oxydation gewonnen werden konnte. Es ist uns jetzt verhältnissmässig leicht geworden, auch die Monocarbonsäure, die α -Picolin- α -carbonsäure, daraus darzustellen.

Zu diesem Zwecke oxydirt man 10 g Base mit 30 g $KMnO_4$ in 3-procentiger Lösung bei $50-60^{\circ}$. Die entstandene Säure wird mit Hilfe des Cu-Salzes isolirt. Dieses krystallisirt in hellblauen, scharf ausgebildeten, kleinen Krystallen, ist in kaltem Wasser schwer und auch in heissem Wasser nicht leicht löslich. Es zersetzt sich bei $252-253^{\circ}$. Die Analyse führt zur Formel $(C_7H_5NO_2)_2Cu + H_2O$.

Ber. C 47.50, H 3.96, Cu 17.90.

Gef. » 47.40, » 4.21, » 17.56.

Die aus dem Cu-Salz isolirte Säure krystallisirt in farblosen, glänzenden, kleinen Nadeln und ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich. Nach dem Trocknen an der Luft hat sie die Formel $C_7H_7NO_2 + H_2O$.

Ber. C 54.19, H 5.80.

Gef. » 54.06, » 6.00.

Sie schmilzt im Krystallwasser bei 95° . Ihre nähere Untersuchung behalten wir uns vor.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 1.