

### 110. Leonhard Limpach: Ueber die Kernmethylierung von symmetrischem Metaxylydin.

(Eingegangen am 25. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das nach der Methode von Wroblewsky<sup>1)</sup> erhaltene symmetrische Metaxylydin wurde zur Reinigung in die Formylverbindung übergeführt. Letztere krystallisirte aus verdünntem Alkohol in Prismen und schmolz bei 76.5°.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO
C	72.53	72.48 pCt.
H	7.51	7.38 »

Aus dem Formylxylydin wurde durch Verseifen die für die folgenden Versuche benöthigte Base in absoluter Reinheit hergestellt. Der Siedepunkt des reinen 1. 3. 5-Xylydins liegt bei 222.5 (uncorr.).

Die salzsaure Base wurde mit etwas weniger als der für ein Molekül berechneten Menge Methylalkohol einige Stunden auf 250° erhitzt und die so erhaltene zähflüssige Masse in Wasser gelöst, durch Aetznatron zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Aethers resultirte ein Basengemenge, welches zwischen 230—265° siedete. Die Hauptmenge destillirte von 235—250°. Diese wurde nach der mehrfach erwähnten Methode behandelt und so schliesslich als Rückstand der primären Basen ein bei 235—245° siedendes Product erhalten. Dasselbe erstarrte krystallinisch, zeigte jedoch noch keinen constanten Schmelzpunkt. Auch durch fractionirte Destillation liess sich ein solcher nicht erzielen. Die ganze Menge wurde daher in die Formylverbindung übergeführt und diese aus verdünntem Alkohol fractionirt krystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren konnte hierdurch die Hauptmenge constant bei 98.5° schmelzend erhalten werden. Die Analyse bestätigte die Reinheit des erwarteten Formylcumidins.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO
C	73.6	73.62 pCt.
H	8.34	7.97 »

Die Mutterlaugen gaben noch eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 70—80°, welche sich schliesslich in geringe Quantitäten von bei 98° und 76° (= 1. 3. 5-Xylydin) schmelzende Formylverbindungen zerlegen liess. Die Base, welche aus der bei 98.5° schmelzenden Formylverbindung durch Verseifen erhalten wird, krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 75°, der Siedepunkt bei 240° (Bar. 752 mm). Nölting und Forel<sup>2)</sup>, welche diese

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 2<sup>o</sup>7, 91.

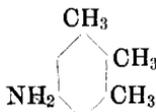
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2681.

Base aus dem symmetrischen Metaxylinidin auf gleiche Weise erhalten haben, geben den Schmelzpunkt bei 67—68°, den Siedepunkt bei 245° (uncorr.) an. Den Fusionspunkt der Acetverbindung habe ich, übereinstimmend mit Nölting und Forel (164°), bei 164.5° gefunden.

Analyse der reinen bei 75° schmelzenden Base:

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N
C	79.71	80.00 pCt.
H	9.86	9.63 »
N	10.68	10.37 »

Unter Berücksichtigung des Resultates, welches bei der Methylierung des Anilins erhalten wurde, kann diesem Isocumidin nur folgende Constitution zugeschrieben werden:



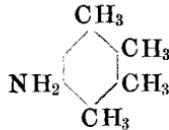
Aus dem Isocumidin wurde wiederum das salzsaure Salz dargestellt und dieses durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 250—260° und Reinigen der erhaltenen Producte wie früher in ein Gemenge primärer Basen übergeführt, welche aus einem neuen Tetramethylamidobenzol und dem von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> auf andere Weise zuerst erhaltenen Pentamethylamidobenzol bestanden. Die Umlagerungen verliefen äusserst glatt und ohne jede Verharzung. Die Trennung der beiden Basen, deren Gemenge zwischen 250 und 290° überdestillirte, war sehr einfach. Pentamethylamidobenzol ist, wie A. W. Hofmann gefunden, selbst in kochendem Wasser unlöslich, während das Tetramethylamidobenzol in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erkalten in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 66° auskrystallisirt. Die Tetramethylverbindung sublimirt sehr leicht, sie siedet bei 259—260° (uncorrig. Bar. 760 mm) und erstarrt nach der Destillation in grossen Prismen. Das destillirte Product sowohl wie die sublimirte Base schmelzen bei 64° C., also 2 Grade niedriger als die aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle.

Die Analyse stimmt zur Formel C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N
C	80.43	80.54 pCt.
H	10.08	10.06 »
N	9.60	9.40 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1821.

Diese Base kann nur die folgende Constitution besitzen:



Die Formylverbindung krystallisirt aus Wasser in seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 143—144° C.

Die Acetverbindung krystallisirt in ebensolchen Nadeln vom Schmelzpunkt 169.5.

Tetramethylirtes Phenol. Das schwefelsaure Salz der Base wurde in viel Wasser gelöst und die Lösung mit der erforderlichen Menge Nitrit versetzt. Beim Erwärmen tritt unter Aufschäumen die Zersetzung der Diazoverbindung unter Phenolbildung ein. Nach dem Erkalten schied sich das Phenol krystallinisch ab und konnte direct abfiltrirt werden. Zur vollständigen Reinigung wurde dasselbe mit gespanntem Wasserdampf überdestillirt. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt es in langen, weissen Nadeln, welche bei 80—81° schmelzen. Es siedet bei 248—250° (uncorrig.). Die Lösung in Natronlauge muss durch gelindes Erwärmen unterstützt werden.

Die Formel  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	80.17 pCt.
H	9.33	9.48 »
O	10.67	— »
	<hr/> 100.00.	

Pentamethylamidobenzol. Der durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von der grössten Menge des Tetramethylamidobenzols befreite Basenrückstand wurde in die Formylverbindung übergeführt und diese aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So wurden lange, seidenglänzende Nadeln erhalten, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren constant bei 217° schmolzen.

Die Analyse bestätigte die Formel für eine Formylverbindung des Pentamethylamidobenzols  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHCHO} = \text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$ .

	Gefunden	Berechnet
C	74.93	75.39 pCt.
H	9.20	8.90 »
N	7.60	7.33 »
O	—	8.38 »
		<hr/> 100.00 pCt.

Die daraus durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene feste Base destillirte bei 278—280° C. und stimmte in allen Eigenschaften mit den Angaben ihres Entdeckers A. W. Hofmann<sup>1)</sup> über-

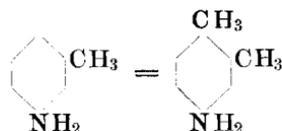
<sup>1)</sup> l. c.

ein. Dieselbe sublimirt sehr leicht und schmilzt dann bei 150—151°. Auffallend war mir der hohe Schmelzpunkt der Formylverbindung, gegenüber demjenigen, welchen A. W. Hofmann für die Acetverbindung angegeben. Ich habe deshalb die reine Base, welche aus der bei 217° schmelzenden Formylverbindung erhalten wurde, nochmals in die Acetverbindung übergeführt. Den Fusionspunkt 213, welchen A. W. Hofmann angegeben, kann ich nur bestätigen.

Diese Resultate entsprechen vollkommen wieder der durch meine erste Abhandlung nachgewiesenen Gesetzmässigkeit bei der Substitution der Wasserstoffatome aromatischer Monamine durch Alkylgruppen.

Weitere diesbezügliche Versuche mit leicht zugänglichen reinen Basen, welche ich noch gemacht habe, sollen der Vollständigkeit wegen im Folgenden kurz erwähnt werden:

1. Salzsaurer Metatoluidin giebt, entsprechend der Annahme, dass die Methylgruppe zunächst in die Parastellung eintritt, eine primäre Base vom Siedepunkte 222°, welche sich als identisch mit dem 1.2.4-Orthoxylydin erwies:



Die Formylverbindung schmilzt bei 52° (nicht ganz constant); die reine Base daraus ist fest, schmilzt bei 47—48° und siedet bei 223°.

Die Acetverbindung hat den Schmp. 96—98°.

2. Paraxylydin liefert das krystallisirte Pseudocumidin, wie Nölting und Forel<sup>1)</sup> bereits nachgewiesen haben.

3. Pseudocumidin geht glatt in ein Tetramethylamidobenzol über, welches schon früher von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> und Nölting und Baumann<sup>3)</sup> dargestellt und genauer beschrieben wurde. Ich will hier nur erwähnen, dass ich den Schmelzpunkt der reinen Base bei 23 bis 24° C. und den Siedepunkt bei 255° beobachtet habe. Die Formylverbindung krystallisirt in seidenglänzenden, langen Nadeln und schmilzt bei 183°. Die Acetverbindung schmilzt bei 215°. Eine nochmalige Kernmethylierung dieser Base ist mir nicht gelungen, was wiederum eine Bestätigung der durch vorliegende Arbeit nachgewiesenen Substitutionsregeln ist.

Manchester, den 21. Februar 1888.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2681.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1912.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1149.