

Berechnet	Gefunden
für $C_{12}H_{12}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	
16.31	15.81 pCt.

Das Bichromat, $(C_{12}H_{12}N_2O)_2H_2Cr_2O_7 + 7H_1Cl$, bildet gelbe, glänzende Blätter, die an der Luft unter Dunkelwerden verwittern. Erst bei 150° verlieren sie unter Schwärzung alles Wasser. Der Schmelzpunkt lässt sich wegen der tief dunkeln Farbe, welche die Substanz annimmt, schwer bestimmen, er liegt ungefähr bei 170° .

0.2566 g gaben bei 150° 0.0411 g Wasser ab = 16.02 pCt.

0.1728 g der wasserhaltigen Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0350 g Cr_2O_3 = 20.26 pCt.

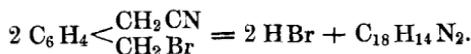
	Berechnet	Gefunden
H_2O	16.53	16.02 pCt.
Cr_2O_3	20.53	20.26 »

490. G. Glock: Ueber Phenylen-*p*-diacetimidoäther.

(Eingegangen am 13. August.)

In ähnlicher Weise wie das *p*-Tolunitril habe ich auch das *p*-Xylylencyanid $C_6H_4(CH_2CN)_2$ in den ihm entsprechenden Imidoäther übergeführt und aus diesem einige weitere Derivate dargestellt.

Als Ausgangsmaterial diente mir reines *p*-Xylol, das ich nach der Angabe von J. Schramm¹⁾ durch Bromiren im direkten Sonnenlicht in *p*-Xylylenbromid überführte. Zur Darsellung des *p*-Xylylencyanids wurde reines Bromid fein zerrieben in kleinen Portionen in eine warme Lösung von Cyankalium in 80 proc. Alkohol eingetragen. Dabei schied sich sofort ein amorpher Körper aus, der sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löste, gegen Säuren und Basen ausserordentlich beständig war und bei 270° noch nicht schmolz²⁾. Derselbe ist bromfrei und stickstoffhaltig und scheint ein Condensationsproduct zu sein, welches wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2$ besitzt und welches durch Bromwasserstoffabspaltung aus Xylylenbromid oder vielleicht dem Zwischenproduct zwischen Xylylenbromid und dem Xylylencyanid entstanden ist, wie folgende Gleichung zeigt:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 350, 606, 1272.

²⁾ Denselben Körper erhielt St. Kipping, diese Berichte XXI, 44.

Trotz aller Variationen in den Mengenverhältnissen und der Temperatur war es mir nicht möglich, die Bildung dieses Körpers, der die Ausbeute an Cyanid bedeutend herabsetzt, zu vermeiden. Der amorphe Körper wurde abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der ölartige Rückstand in Wasser gegossen. Hierbei fiel das *p*-Xylylencyanid in grossen Blättern aus. Aus Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt, wurde es in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 98° erhalten.

0.1431 g gaben bei 11° und 754 mm Druck 21.2 ccm Stickstoff = 0.025077 g = 17.59 pCt.

	Berechnet	Gefunden
N	17.95	17.59 pCt.

Gegen Salzsäure und Alkohol verhält sich das Xylylencyanid wie die übrigen Nitrile. Jede Cyangruppe addirt 1 Mol. Alkohol und 2 Mol. Salzsäure. Der erhaltene salzsaure Phenylen-*p*-diacetimidoäther

$C_6H_4(CH_2C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown O C_2H_5 \end{array}) (HCl)_2$ bildet glänzende Nadeln, die über 240°

schmelzen, in Wasser unter Uebergang in Phenylen-*p*-diacetamid und Alkohol leicht, in Benzol und Aether unlöslich sind. An der Luft zersetzt er sich rasch unter Wasseraufnahme, indem er jedenfalls, wie alle salzsauren Imidoäther, hierbei in den Phenylen-*p*-diacetäther übergeht; im geschlossenen Gefäss lässt er sich monatelang unverändert aufbewahren. Im Uebrigen verhält er sich genau wie der salzsaure Tolonylimidoäther.

Verhalten gegen Ammoniak. Alkoholisches Ammoniak führt den salzsauren Phenylen-*p*-diacetimidoäther in das salzsaure Phenylen-

p-diacetamidin $C_6H_4(CH_2C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}) (HCl)_2$ über, das in farblosen, glasglänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen krystallisirt, die bei 240° noch nicht schmelzen.

0.1836 g erforderten bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung 13.8 ccm = 0.04899 g Chlor = 26.68 pCt.

0.1303 g gaben bei 16° und 763 mm Druck 25.1 mm Stickstoff = 0.090462 g = 22.61 pCt.

	Berechnet		Gefunden
	I.	II.	
N ₄	56	21.28	22.61 pCt.
Cl ₂	71	26.99	26.68 »

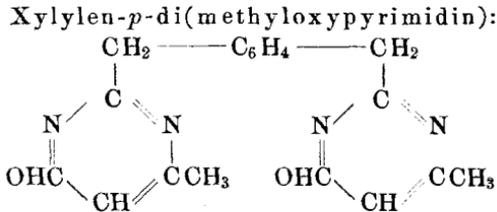
Wird die concentrirte wässrige Lösung des Salzes mit concentrirter Natronlauge versetzt, so scheidet sich das freie Amidin in Form dünner Blättchen aus. Jedoch tritt hierbei leicht Zersetzung ein, die sich durch das Auftreten von Ammoniak kund giebt.

0.1004 g gaben bei 13° und 758 mm Druck 24.2 ccm Stickstoff = 0.028524 g = 28.41 pCt.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_4$
29.47

Gefunden
28.41 pCt.

Das freie Amidin löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Aether, schmilzt bei 182° und zieht an der Luft mit Begierde Kohlensäure an.



Ein Molekül salzsaurer Phenylen-*p*-diacetimidoäther wurde mit zwei Molekülen Acetessigäther angerührt und zwei Moleküle Natriumhydrat in 10proc. Lösung zugesetzt.

Sogleich schied sich ein Oel ab, das nach 24 Stunden erstarrt war. Die krystallinische Masse konnte wegen ihrer Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisirt werden und wurde deshalb nach öfterem Waschen mit Wasser und Alkohol direct analysirt. Die Krystalle gaben bei der Verbrennung wie alle Pyrimidine eine sehr schwer verbrennliche Kohle.

0.1598 g gaben 0.3870 g Kohlensäure = 66.068 pCt. Kohlenstoff und 0.0984 g Wasser = 6.84 pCt. Wasserstoff.

0.1533 g gaben bei 9° und 767 mm Druck 20.8 ccm Stickstoff = 0.025251 g = 16.47 pCt.

	Berechnet		Gefunden
	I.	II.	
C_{18}	216	67.08	66.08 pCt.
H_{18}	18	5.89	6.84 »
N_4	56	17.39	16.47 »

Das Pyrimidin schmilzt über 250°. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Petroleumäther ist es vollkommen unlöslich.

Bei dem eigenthümlichen Verhalten der aromatischen Orthoverbindungen, namentlich bei der Leichtigkeit, mit welcher dieselben unter Wasserabspaltung intramoleculare Condensation erleiden, erschien es von Interesse, auch ein Orthodicyanid in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Ich habe desshalb versucht, das zu dem leicht darstellbaren Orthodiamidotoluol gehörige Cyanid zu gewinnen. Da aber die directe Umwandlung dieses Diamins in das Cyanid mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction nicht gelingt, habe ich zunächst das

Nitrotoluidin, bei welchem die Nitrogruppe der Amidogruppe benachbart ist, in Nitrocyantoluol übergeführt, dieses reducirt und abermals die Amidgruppe durch Cyan ersetzt.

Als Ausgangsmaterial diente reines *p*-Toluidin. Da beim directen Nitriren desselben alle drei isomeren Nitrokörper erhalten werden, wurde nach der von Gattermann¹⁾ angegebenen Art verfahren. Das *p*-Toluidin wurde in Eisessig gelöst einige Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich das Acettoluid theilweise in langen, derben, bei 147° schmelzenden Nadeln vollkommen rein aus. Dasselbe wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und letztere in Wasser gegossen. Nun fiel der Rest des Acettoluids in ebenfalls reinem, aber amorphem Zustand aus. Das fein zerriebene Acettoluid wurde in abgeblasene, rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.45 unter Umrühren eingetragen, während die Temperatur durch Kühlung zwischen 30 und 40° gehalten wurde. Beim Eingiessen des dunkel gefärbten Reactionsgemisches in Wasser fiel das *m*-Nitro-*p*-acettoluid theils als amorpher gelber Niederschlag, theils in Gestalt feiner, fast weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 95° aus. Durch Verseifen mit der berechneten Menge Kalilauge wurde das reine *m*-Nitro-*p*-toluidin vom Schmelzpunkt 116° in Form rother Nadeln erhalten. Dieses wurde mittelst Salzsäure und Kaliumnitrit in das salzsaure Diazonitrotoluol übergeführt und nun in eine heisse Lösung von Kupfercyanür-Cyankalium unter stetem Umschütteln des Kolbens allmählich eingegossen. Hierbei schied sich in der heissen Flüssigkeit ein braunes Oel ab, welches beim Erkalten erstarrte. Es wurde aus Spiritus umkrystallisirt, in dunkeln, rothbraunen, bei 99° schmelzenden Nadeln erhalten. Dieselben Eigenschaften erwähnt Leuckart²⁾, welcher in gleicher Weise das *m*-Nitrocyantoluol zuerst dargestellt hat. Um es in das Amidotolunitril überzuführen, wurde es in eine Lösung von Zinnchlorür in 40 procentiger Salzsäure eingetragen, das Gemisch in so viel mit Eis gekühlte Natronlauge eingegossen, dass sämtliches Zinnhydrat in der überschüssigen Natronlauge sich lösen konnte, während das Amidotolunitril sich abschied. Dasselbe wurde abfiltrirt und aus Aether umkrystallisirt.

0.1575 g gaben bei 12° und 768 mm Druck 28.0 ccm Stickstoff = 0.03347 g = 21.24 pCt.

	Berechnet	Gefunden
N	21.21	21.24 pCt.

Das Amidotolunitril bildet grosse, weisse, fettglänzende Blätter, die bei 93° schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, in Petroleumäther unlöslich.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1482.

²⁾ Diese Berichte XIX, 175.

Das Amidotolunitril wurde wieder mittelst Salzsäure und Kaliumnitrit in das salzsaure Diazosalz verwandelt und allmählich einer heissen Kupfercyanür-Cyankaliumlösung zugesetzt. Es schied sich hierbei ein dunkel gefärbter Körper aus, der zur Reinigung der Destillation im Dampfstrom unterworfen wurde. Nur ein kleiner Theil desselben ging mit den Wasserdämpfen über, ein anderer Theil blieb als harzige Masse ungelöst in dem Kolben zurück, während ein dritter Theil in dem kochenden Wasser sich löste und beim Erkalten in langen, schwach gelb gefärbten, dünnen Nadeln sich abschied. Nur den mit den Wasserdämpfen übergelenden Theil habe ich untersucht, weil derselbe das von mir gesuchte Nitril enthalten musste. Es schied sich aus dem Destillat in feinen, bei 117° schmelzenden weissen Nadeln ab.

0.1400 g gaben 0.3894 g Kohlensäure = 75.86 pCt. Kohlenstoff und 0.0572 g Wasserstoff = 4.54 pCt. Wasser.

0.1043 g gaben bei 12° und 769 mm Druck 17.8 ccm Stickstoff = 0.021 g = 20.14 pCt.

	Berechnet		Gefunden
C ₉	108	76.06	75.86 pCt.
H ₆	6	4.22	4.54 »
N ₂	28	19.72	20.14 »
	142 100.00		

Das Homophtalonitril ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Aus einem Gemisch der beiden letzteren krystallisirt es in glänzenden, langen Nadeln.

Um zu erkennen, ob sich in dem Nitril wirklich beide Cyangruppen zu einander in Orthostellung befinden, verseifte ich eine kleine Menge mit Natronlauge und verschmolz die erhaltene Säure mit Resorcin. Als das Reactionsproduct in etwas Ammoniak gelöst und in Wasser gegossen wurde, zeigte sich in intensiver Weise die gelbgrüne Fluorescenz der Homofluoresceïnlösung.

Um den Homophtalimidoäther, $C_7H_6(C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} HCl)_2$, zu erhalten,

löste ich 5 g Homophtalonitril in wasserfreiem Benzol, fügte 3 g absoluten Alkohol hinzu und leitete gut getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Nach 10 stündigem Stehen wurde die Masse in eine Schale gegossen und diese in einen Exsiccator über Schwefelsäure und Natriumhydrat gesetzt. Nach der Absorption der überschüssigen Salzsäure krystallisirten glänzende Prismen aus, die bei 199° schmolzen und bei der Analyse folgende Resultate lieferten:

0.1750 g gaben 0.1021 g Chlorsilber = 14.64 pCt. Chlor.

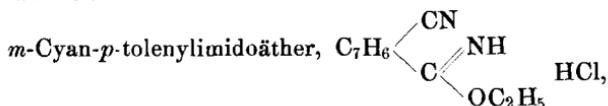
0.2654 g gaben bei 11.5° und 750 mm Druck 31.2 ccm Stickstoff = 0.03662 g 13.89 pCt.

0.1506 g gaben 0.0777 g Wasser = 5.98 pCt. Wasserstoff und 0.3184 g Kohlensäure = 58.47 pCt. Kohlenstoff.

Aus diesen Zahlen lässt sich nur ein Körper, $C_{11}H_{13}N_2OCl$, ausrechnen:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132	58.93	58.47 pCt.
H ₁₃	13	5.80	5.93 »
Cl	35.5	15.62	14.64 »
N ₂	28	12.50	13.80 »

Es war demnach in dem Nitril nur eine Cyangruppe in den Imidoäther verwandelt und somit ein



gebildet worden, welcher natürlich keine inneren Condensationsproducte zu bilden vermag.

Die beiden vorstehenden Arbeiten wurden im Jahre 1886 im chemischen Laboratorium der Königl. Thierarzneischule zu Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. A. Pinner für das rege Interesse, welches er für den Fortgang dieser Arbeit zeigte, sowie für seine freundliche Unterstützung durch Rath und That auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

491. S. Gabriel: Ueber Vinylamin und Bromäthylamin. (II.)

[Mittheilung aus dem I. chem. Univers.-Labor. zu Berlin No. DCCXXI.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. Mai.)

Die in der ersten Mittheilung über Vinylamin¹⁾ beschriebene Darstellung der Base wurde in der Weise ausgeführt, dass man eine Lösung von Bromäthylaminbromhydrat mit feuchtem Silberoxyd destillirte. Die Reaction vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:

$$C_2H_4Br.NH_2.HBr + Ag_2O = 2AgBr + H_2O + C_2H_3.NH_2,$$

stellt sich also der Bildung des Trimethylvinylumhydrates (Neurins) an die Seite, welches zuerst von Hofmann aus Trimethylbromäthy-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1049.