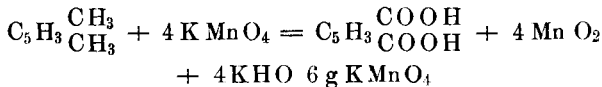


Uebrigens erklärt sich jetzt leicht, dass sowohl Ladenburg und Roth als auch Lunge¹⁾, der den Versuch wiederholte, bei einer in der Wärme ausgeführten Oxydation des $\alpha\gamma$ -Lutidins nur Lutidinsäure erhielten, obwohl sie bei der angewendeten Menge an Oxydationsmittel die von mir gesuchte Methylpyridincarbonsäure hätten bekommen müssen. In Anwendung kamen nämlich auf 1 g Lutidin 3 g übermangansaures Kali, während nach der Gleichung:



zur Oxydation von 1 g Lutidin nöthig sind.

Eine Entscheidung ob die von mir in Händen gehabte Methylpyridincarbonsäure mit der Säure von Böttinger identisch ist, oder die γ -Methylpicolinsäure darstellt, lässt sich natürlich bei den wenigen Angaben, die ich über die Säure habe machen können, nicht geben und so kann auch das oben beschriebene Methylstilbazol nicht mit voller Sicherheit als γ -Methylstilbazol angesprochen werden.

565. W. Hinrichsen: Ueber *m*-Xylobenzylamin.

[Aus dem chemischen Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 1. November.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Ladenburg habe ich versucht die bekannte Reductionsmethode desselben auf einen Körper der aromatischen Reihe anzuwenden, was bis jetzt nur in wenigen Fällen geschehen ist.

Das Ausgangsmaterial, das *m*-Xylonitril, wurde nach der Sandmeyer'schen Reaction aus dem *m*-Xylidin dargestellt. Das *m*-Xylidin von Kahlbaum wurde durch einmaliges Umkrystallisiren des salzsauren Salzes gereinigt. Aus diesem wurde dann das Nitril dargestellt und zwar mit einem Ueberschuss von Kupfercyanürlösung, wobei das Xylidin in Portionen zu 50 g verarbeitet wurde, entsprechend einer Vorschrift von Ernst L. Cahn²⁾. Das entstandene Cyanxylol wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, mit Aether ausgezogen und der ätherische Auszug wegen des nebenbei entstehenden Phenols mit Natronlauge, dann einige Mal mit Wasser ausgeschüttelt und schliess-

¹⁾ Diese Berichte XX, 132.

²⁾ Ueber einige neue homologe Oxyanthrachinone. Inaug.-Diss. Berlin 1887.

lich mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde das Nitril fractionirt, wobei zunächst Xylol übergig und dann der weitaus grösste Theil von 223—224° siedete. Es wurden so gegen 200 g Nitril dargestellt. Die Ausbeute an reinem Nitril beträgt etwa 50 pCt. Dasselbe ist schon früher nach anderen Methoden, so von Merz aus Formylxylid und von Kreysler aus Tri-*m*-xylenylphosphat, dargestellt, doch wohl nicht ganz rein erhalten worden, da dieselben es als Oel beschreiben, das erst in der Kälte zu kleinen Nadelchen erstarrt. Es ist ein bittermandelölartig riechendes, farbloses Oel, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur (18°) erstarrt und in prachtvollen, grossen, von 3 Flächenpaaren begrenzten triklinen Krystallen krystallisirt. Es schmilzt bei 23—25°. Das specifische Gewicht wurde bestimmt zu 0.9871 bei 19°. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_3(CH_3)_2CN$ stimmten.

	Berechnet	Gefunden
C	82.44	82.20 pCt.
H	6.87	6.87 »
N	10.69	10.27 »

m-Xylobenzylamin.

Durch Reduction von Xylonitril mit Natrium und absolutem Alkohol werden vier Atome Wasserstoff addirt, und es entsteht Xylobenzylamin. Es wird die beste Ausbeute erlangt, wenn man je 10 g Nitril gelöst in 160 g Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und langsam 16 g Natrium hinzusetzt. Das Alkoholat wird mit Wasser zersetzt, der Alkohol abdestillirt und die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Der mit Alkohol übergangene Theil wird nach Ansäuern mit Salzsäure durch Abdampfen und Auskrystallisiren des salzsauren Salzes gewonnen. Die mit Wasserdampf übergetriebene Base wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Destillation mit Wasserdämpfen von den nebenbei entstandenen Kohlenwasserstoffen getrennt und wieder mit Kali abgeschieden, getrocknet und fractionirt. Sie siedet bei 218—219°. Sie hat einen charakteristischen Geruch und zieht sehr begierig Kohlensäure und Wasser aus der Luft an. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_6H_3(CH_3)_2CH_2NH_2$	Gefunden
C	80	79.57 pCt.
H	9.63	10.02 »
N	10.37	10.65 »

Die Salze sind wohl charakterisirt. Das salzsaure Salz krystallisirt in feinen, kugelförmig gruppirten Nadelchen oder Blättchen. Bei

langsamem Auskrystallisiren wurde es in etwas grösseren Kryställchen erhalten. Schmelzpunkt 210°. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_9H_{13}N, HCl$		Gefunden
C	62.98	62.81 pCt.
H	8.11	8.03 »

Das Jodhydrat zeigt ähnliche Eigenschaften. Das Platindoppelsalz fällt als gelber Niederschlag, der sich leicht zu glänzenden, gelben Nadelchen umkrystallisiren lässt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 226—228°. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_9H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	31.64	31.96 pCt.
H	4.10	4.34 »

Die Platinbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.98	28.97 pCt.

Das Quecksilbersalz krystallisirt aus heisser Lösung bei langsamem Erkalten in grossen, schön glänzenden Blättchen, sonst in glänzenden Nadelchen. Schmelzpunkt 205°. Es ist schwer löslich in Wasser. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_9H_{14}NCl, HgCl_2$		Gefunden
C	24.41	24.52 pCt.
H	3.17	3.29 »

Das Sulfat krystallisirt aus Wasser in strahlenförmig gelagerten Nadelchen und Kryställchen. Schmelzpunkt 254°.

Das Pikrat krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 223°. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_9H_{13}N, C_6H_2(NO_2)_3OH$.

	Berechnet	Gefunden
C	49.45	49.38 pCt.
H	4.40	4.77 »

Das Nitrat krystallisirt in langen, dünnen Nadelchen und schmilzt bei 157—158°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	54.54	54.37 pCt.
H	7.07	7.25 »

Jodkadmium-Jodkaliumlösung erzeugt sowohl mit der Base selbst als auch mit dem salzsauren Salz einen Niederschlag. Die erstere Verbindung entsteht, wenn man zu der Base Jodkadmium-Jodkaliumlösung hinzusetzt und ansäuert. Sie krystallisirt sehr fein krystallinisch und hat die Formel $C_9H_{13}N; CdJ_2$. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	33.96	33.63 pCt.
H	4.10	4.42 »

Eine Kadmiumbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cd	17.61	17.72 pCt.

Das Jodkadmiumdoppelsalz dagegen entsteht, wenn man das salzsaure Salz der Base mit einer Jodkadmium-Jodkaliumlösung versetzt. Es ist sehr schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, etwas leichter löslich in Alkohol.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $(C_9H_{13}N, HJ)_2CdJ_2$	Gefunden
C	24.27	24.03 pCt.
H	3.15	3.69 »

m-Xylobenzylalkohol.

Aus dem Xylobenzylamin wurde mit salpetrigsaurem Kalium nach der bekannten Reaction der Xylobenzylalkohol dargestellt. Versetzt man eine Lösung des schwefelsauren Salzes mit einer Kaliumnitritlösung, so findet schon in der Kälte geringe Einwirkung statt. Die Reaction wird durch allmähliches Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet, wobei sich zuletzt der Alkohol als gelbes Oel abscheidet. Das Oel wird mit Wasserdämpfen destillirt, der Xylobenzylalkohol mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und schliesslich der Alkohol mit geschmolzenem, kohlen-saurem Kalium getrocknet. Beim Destilliren ging fast alles bei 232° über. In einer Kältemischung mit Glaubersalz und concentrirter Salzsäure erstarrt der Xylobenzylalkohol zu einer Krystallmasse, die bei 22° glatt schmilzt. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruche.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_3(CH_3)_2CH_2OH$	Gefunden
C	79.41	79.28 pCt.
H	8.82	9.29 »

m-Xylobenzaldehyd (Dimethylbenzaldehyd).

Um den Xylobenzylalkohol in den Aldehyd überzuführen, wurden je 2 g des Alkohols in mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetztem Wasser suspendirt, allmählich die berechnete Menge Kaliumbichromat hinzugesetzt und die Reaction auf dem Wasserbade beendet. Der entstandene Aldehyd wurde dann mit Wasserdampf übergetrieben, wobei ein farbloses Oel überging. Dann wurde der Aldehyd mit Aether ausgezogen und mit concentrirter Natriumbisulfitlösung geschüttelt.

Dabei schied sich die Bisulfitverbindung als krystallinische, weisse Masse ab. Dieselbe wurde abfiltrirt, abgepresst und wieder mit kohlen-saurem Alkali zerlegt. Dann wurde der Aldehyd nochmals mit Wasser-dämpfen destillirt und schliesslich fractionirt. Er siedet bei 223—225°. Er ist ein wie Benzaldehyd riechendes, farbloses Oel, das sich an der Luft etwas gelblich färbt.

Es wird noch beabsichtigt, aus dem Xylobenzylamin das Senföl und die Harnstoffderivate darzustellen.

566. Gottfr. Plath: Ueber β' -Aethyl- α -Stilbazol und einige seiner Derivate.

(Aus dem chemischen Institut zu Kiel.)

[Eingegangen am 1. November.]

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich die Reaction zwischen Aldehyden und Pyridinabkömmlingen, durch welche es gelungen war, das Coniin, das erste Alkaloid synthetisch darzustellen¹⁾, und welche zu noch zahlreichen anderen Körpern²⁾ geführt hatte, weiter verfolgt, und habe die Einwirkung von Benzaldehyd auf Aldehydcollidin, nämlich das β' -Aethyl- α -Methylpyridin, näher untersucht. Das Collidin wurde nach der von Dürkopf³⁾ angegebenen Methode aus einem Molekül Paraldehyd und einem Molekül Aldehydammoniak dargestellt, mit dem Unterschiede, dass die Temperatur nicht auf 200°,⁴⁾ wie Dürkopf angiebt, sondern auf 220° gehalten, und dass ausserdem ein Autoclav benutzt wurde. Das Reactionsproduct zeigt sich dabei weniger dunkel gefärbt als in Röhren, auch ist das abgespaltene Wasser deutlich sichtbar. Der Autoclaveninhalt wurde zunächst sauer gemacht und mit Aether der grösste Theil der Kohlenwasserstoffe extrahirt, sowie auch der nicht in Reaction getretene Paraldehyd entfernt. Der Rest der Kohlenwasserstoffe verflüchtigt sich beim Einengen auf

1) Ladenburg, diese Berichte XIX, 439, 2578.

2) Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 513; Traub, diese Berichte XVI, 297, 878, 1082; Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 1086, 2604; von Miller und Spady, diese Berichte XVIII, 3402; Einhorn, diese Berichte XVIII, 3465; Bulach, diese Berichte XX, 2046; Srpek, diese Berichte XX, 2044.

3) Dürkopf, diese Berichte XX, 444.

4) Nach privater Mittheilung und Schlaugk, Inaug.-Diss., S. 9.