

Aetherauszuges der alkalischen Flüssigkeit mit Natriumbisulfit gewinnen kann. Wir haben aus dem Apiolaldehyd nach der Perkin'schen Reaction die Apionacryl- oder Apiacrylsäure erhalten, die bei ca. 196° schmelzende Nadeln bildet. Dieselbe wird sich vielleicht auch durch vorsichtige Oxydation des Apiols oder des Isapiols darstellen lassen.

26. W. Hinrichsen: Ueber *m*-Xylobenzylamin. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

In einer ersten Mittheilung ¹⁾ über das Xylobenzylamin wurden die Base selbst, ihre Salze und einige Derivate derselben beschrieben und werde ich jetzt über einige weitere Derivate derselben berichten.

m-Xylobenzaldehyd (Dimethylbenzaldehyd).

Da ich den Aldehyd, dessen Darstellung und Eigenschaften ich schon beschrieben habe, nicht analysenrein erhalten hatte, so wurde eine neue Portion des Alkohols nach der angegebenen Weise oxydirt, nur wurde diesmal in der Kälte gearbeitet. Der in recht guter Ausbeute entstandene Aldehyd (aus 8 g Alkohol etwa 7 g) wurde dann schnell mit Wasserdampf übergetrieben, aus dem Destillat mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung wie früher mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Es wurde dann versucht, die entstehende Bisulfitverbindung durch Umkrystallisiren analysenrein zu erhalten. Dabei zeigte sich aber, dass sich dieselbe sowohl mit warmem Wasser als auch mit heissem Alkohol oder Aether zersetzt. Deshalb wurde der Rest der Bisulfitverbindung mit kohlensaurem Kali zerlegt, mit Aether der Aldehyd ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit geschmolzenem, kohlensaurem Kali zerlegt. Schliesslich wurde dann der Aether im Wasserstoffstrom abdestillirt und der Aldehyd fractionirt. Er sott dabei bei $215-216^{\circ}$; also 8° niedriger, wie früher angegeben wurde. Die Analyse zeigte, dass der Aldehyd rein erhalten war.

Ber. für $C_6H_3(CH_3)_2CHO$	Gefunden
C 80.60	80.42 pCt.
H 7.46	7.61 »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3085.

Der Aldehyd erstarrt bei längerem Stehen in auf -40° abgekühltem Alkohol zu einer Krystallmasse, die bei -9° bis -8° schmilzt.

Um die Constitution des Aldehyds zu beweisen, wurde er mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; bis die Oeltropfen des Aldehyds verschwunden waren. Die entstehende Säure besitzt den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften der Xylylsäure. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$	Gefunden
C 72.00	71.88 pCt.
H 6.67	6.93 »

Benzoylxylobenzylamin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g Xylobenzylamin mit 2 g Benzoylchlorid versetzt. Es entsteht sofort eine heftige Reaction unter Bildung einer weissen Krystallmasse. Dieselbe wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, um das überschüssige Benzoylchlorid zu zersetzen, dann neutralisirt und zwei Mal mit heissem Wasser ausgezogen. Die zurückbleibende Benzoylverbindung wurde aus Alkohol umkrystallisirt und in verfilzten Nadeln erhalten, die, unter dem Mikroskop betrachtet, rechtwinklig enden. Schmelzpunkt 98° . Sie ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_9H_{11}NH.COC_6H_5$	Gefunden
C 80.34	80.36 pCt.
H 7.11	7.58 »

m-Xylobenzylharnstoff, $C_9H_{11}NH.CONH_2$.

Bringt man eine concentrirte wässrige Lösung von salzsaurem Xylobenzylamin zusammen mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat, so entsteht schon in der Kälte ein flockiger Niederschlag. Die Reaction wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Der gebildete Harnstoff ist in Wasser ziemlich schwer löslich und fällt daraus als flockiger Niederschlag. Leichter ist er löslich in Alkohol, aus dem er in feinen Nadelchen erhalten wurde. Schmelzpunkt $184\frac{1}{2}^{\circ}$.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	67.41	67.25 pCt.
H	7.87	8.37 »
N	15.73	16.23 »

Dixylobenzylthioharnstoff, $\text{CS}(\text{NHC}_9\text{H}_{11})_2$.

10 g Xylobenzylamin wurden in Alkohol gelöst und 4.5 g Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt. Es erstarrt dann das Gemisch zu einer Krystallmasse, die aus xylobenzylidithiocarbaminsaurem Xylobenzylamin besteht. Diese wurde auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelte (etwa 10 Stunden). Der gebildete Thioharnstoff scheidet sich dann beim Erkalten in schönen Kryställchen ab. Er bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schöne, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt $176-177^\circ$.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	73.08	73.02 pCt.
H	7.70	8.13 »
S	9.37	10.01 »

Xylobenzylsenfö, $\text{CS}:\text{NC}_9\text{H}_{11}$.

1 Theil Dixylobenzylharnstoff wurde mit der dreifachen Menge syrupöser Phosphorsäure auf dem Drahtnetz am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis das Schäumen aufhörte. Das entstandene Senfö wurde mit Wasserdampf übergetrieben, mit Aether ausgezogen und der Aether abdestillirt. Die Ausbeute war leider so schlecht, dass auf eine Analyse verzichtet werden musste.

Essigsäurexylobenzylester.

Um diesen Körper zu erhalten, wurden 2 g des Xylobenzylalkohols mit 4 g Acetylchlorid versetzt. Es entstand eine sehr heftige Reaction, so dass das Acetylchlorid zu kochen anfang. Es wird sorgfältig mit kohlen-saurem Natron neutralisirt und der entstandene Ester mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit kohlen-saurem Kali scharf getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers der Ester fractionirt. Er siedet dann unter geringer Zersetzung von $230-234^\circ$ (von 2 g etwa $1\frac{1}{2}$ g). Er bildet eine wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit. Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	Gefunden	
	I.	II.
C	74.16	73.41 73.45 pCt.
H	7.87	8.08 8.11 »

Benzoësäurexylobenzylester.

Dieser Ester wird in ähnlicher Weise erhalten, indem man 2 g Xylobenzylalkohol mit 4 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Dann wird die Flüssigkeit bei mässiger Wärme so lange mit kohlen-saurem Natron geschüttelt, bis jeder Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist.

Der Ester wird mit Aether aufgenommen und mit frisch geschmolzenem, kohlen-saurem Kali zerlegt. Beim Destilliren siedet der Aether bei 332—333°. Der Ester bildet ein gelbes Oel. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_9H_{11} \cdot O \cdot C_6H_5CO$		Gefunden
C	80.00	79.4 pCt.
H	6.67	6.57 »

27. C. Liebermann: Ueber die γ - und δ -Isatropasäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gelegentlich meiner Untersuchung über ein Nebenproduct des Cocaïns¹⁾ habe ich zwei neue Säuren von der Zusammensetzung der Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$, kennen gelehrt, welche ich ihrer besonderen Aehnlichkeit mit Fittig's²⁾ α - und β -Isatropasäure wegen vorläufig als γ - und δ -Isatropasäure bezeichnet hatte.

Die weitere Untersuchung dieser Säuren hat nun zu recht interessanten Resultaten geführt. Zunächst hat sich gezeigt, dass die γ -Säure durch ihr Anhydrid hindurch in eine neue Säure derselben Formel $C_9H_8O_2$ übergeführt werden kann, welche ich vorläufig als ε -Isatropasäure bezeichne; und ferner, dass alle drei, γ -, δ - und ε -Säure, der Zimmtsäure ungemein nahe stehen, indem sie bei der trockenen Destillation sich in diese verwandeln. Hiernach erscheint eine Neubenennung dieser Säuren, die ihr Verhältniss zur Zimmtsäure besser wiedergiebt, am Platze; ich muss dieselbe indess solange aufschieben, bis ich meine in Gang befindlichen Untersuchungen namentlich über die Moleculargrössen dieser Verbindungen, die sowohl bei der Dampfdichtebestimmung wie bei der Raoult'schen Methode Schwierigkeiten darbieten, sowie über die eigenthümlichen gegenseitigen Beziehungen dieser Säuren, welche sehr an die in der Croton-, Fumar- und Citracon-Säuregruppe herrschenden erinnern, zum Abschluss gebracht habe.

Umwandlung von γ - und δ -Isatropasäure in Zimmtsäure.

Destillirt man γ -Isatropasäure, so nimmt das Thermometer bald und namentlich dann einen constanten Stand an, wenn man die condensirten Dämpfe einige Zeit in das Siedegefäss hat zurückfliessen lassen. Alsdann destillirt zwischen 300 und 310° ein fast farbloses

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2346.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 34.