

Auch das Golddoppelsalz, das Jodwismuthsalz und das Perjodid sind schwer lösliche krystallinische Salze. Die Base wird aus dem Chlorhydrat durch Alkalien abgeschieden, ist leicht flüchtig und hat einen penetranten, an Methylamin erinnernden Geruch.

**382. Max Scholtz: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Xylylenbromid.**

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Ladenburg untersuchte ich die Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Xylylenbromid. Es lag dieser Arbeit die Absicht zu Grunde, durch Ersatz des Broms durch die Amidogruppe zunächst zum Xylylendiamin und von diesem durch Abspaltung von Ammoniak zum Xylylenimin zu gelangen, analog der Darstellung des Pentamethylenimins<sup>1)</sup> und des Tetramethylenimins<sup>2)</sup> durch Ladenburg und des Trimethylenimins<sup>3)</sup> durch Ladenburg und Sieber. Zu diesem Zweck wurden je 3 g *o*-Xylylenbromid mit der zehnfachen Menge concentrirten Ammoniaks in Röhren eingeschmolzen und sechs Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich der Inhalt der Röhre von grossen prismatischen Krystallen durchsetzt. Die Analyse derselben ergab einen Körper von der Zusammensetzung C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NBr, der mithin aus zwei Molekülen Xylylenbromid und einem Molekül Ammoniak unter Austritt von drei Molekülen Bromwasserstoff entstanden war.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NBr
Br	26.25	—	—	24.49 pCt.
N	—	4.78	—	4.63 »
C	—	—	63.34	63.57 »
H	—	—	5.60	5.29 »

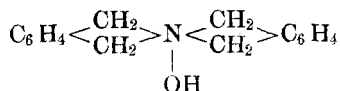
Näheren Aufschluss über die Natur dieses Körpers erhielt ich, als ich versuchte, ihn durch Kalilauge zu zersetzen. Da Kalilauge selbst bei längerem Kochen ohne Einwirkung blieb, so konnte kein bromwasserstoffsaurer Salz einer Base vorliegen, hingegen lenkte diese Erscheinung die Aufmerksamkeit auf die Ammoniumverbindungen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3100.

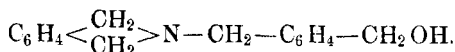
<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 442.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 2727.

Da aus den Halogenverbindungen der Ammoniumbasen das Ammoniumhydroxyd durch Silberoxyd abgeschieden wird, so schüttelte ich die Lösung des fraglichen Körpers mit überschüssigem Silberoxyd. Das Filtrat wurde eingedampft, wobei zerfliessliche Krystalle zurückblieben, welche alle Eigenschaften der Ammoniumbasen zeigten. Ihre Lösung reagierte sehr stark alkalisch, zog begierig Kohlensäure an, setzte aus Chlorammonium Ammoniak in Freiheit und fällte die Hydroxyde der Schwermetalle. Das Reactionsproduct des *o*-Xylylenbromids mit Ammoniak war also das Bromid einer Ammoniumbase, der zufolge ihrer Bildung aus *o*-Xylylenbromid folgende Constitution zugesprochen werden muss:



oder mit 3werthigem Stickstoff



Dies dürfte das erste Beispiel einer Ammoniumbase mit zwei zweiwerthigen Alkoholradicalen sein.

Sämmtliche Derivate des Dixylylenammoniumhydroxyds zeichnen sich durch eine sehr starke Neigung zur Krystallisation aus.

Das sehr schwer lösliche Golddoppelsalz krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 197°.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NCl} + \text{AuCl}_3$
	I.	II.	
Au	34.97	—	35.08 pCt.
C	—	34.28	34.24 »
H	—	3.13	2.85 »

Das Platindoppelsalz ist auch in heissem Wasser nahezu unlöslich. Es schmilzt bei 249°.

	Gefunden		Berechnet für $(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NCl})_2 + \text{PtCl}_4$
	I.	II.	
Pt	23.05	—	23.04 pCt.
C	—	44.63	44.98 »
H	—	3.57	3.51 »

Das Quecksilberdoppelsalz entspricht der Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NCl} + 2\text{HgCl}_2$ .

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NCl} + 2\text{HgCl}_2$
	I.	II.	
Hg	49.97	—	50.03 pCt.

Das Dixylylenammoniumjodid fällt bei der Neutralisation der freien Base mit Jodwasserstoffsäure sofort krystallinisch aus. Es ist bedeutend schwerer löslich als das Bromid und wird beim Umkrystallisiren in langen Nadeln erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}N_{16}NJ$
J	35.97	36.29 pCt.

Wie alle Ammoniumbasen bildet die Dixylylenammoniumbase ein Perjodid und ein Perbromid. Das Perjodid wird aus einer Lösung des Dixylylenammoniumjodids durch eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure als brauner Niederschlag gefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es violette, metallglänzende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}NJ_3$
C	32.08	31.89 pCt.
H	2.95	2.65 »

Das Perbromid bildet prächtige, goldgelbe Blättchen, giebt aber leicht Brom ab. Die Analyse des frisch bereiteten Perbromids ergab:

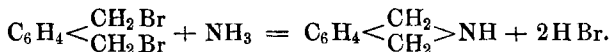
	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}NBr_3$
C	41.72	41.55 pCt.
H	3.79	3.46 »

Das *o*-Xylylenbromid reagirt mit Ammoniak sehr leicht, auch wenn die Temperatur nicht über  $100^{\circ}$  gesteigert wird. Stieg die Temperatur aber über  $120^{\circ}$ , so fand sich in den Röhren kein Dixylylenammoniumbromid mehr vor, sondern es war ein öliger Körper entstanden, der sich als eine Base charakterisirte. Dieselbe wurde in Salzsäure gelöst, durch Kochen mit Thierkohle gereinigt, durch Kali abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb die Base krystallinisch zurück. Als weit vortheilhafter erwies es sich indessen, erst das Mittelglied der Reaction, das Dixylylenammoniumbromid herzustellen, dieses von den gleichzeitig entstandenen Schmierem durch Umkrystallisiren zu trennen und nochmals mit Ammoniak einzuschmelzen. Achtstündiges Erhitzen auf  $170^{\circ}$  erwies sich stets als ausreichend, eine vollständige Umwandlung des Bromids in die fragliche Base herbeizuführen. Auf diese Weise erhielt ich die Base schliesslich in so reinem Zustande, dass sie, in Alkohol aufgenommen, beim Verdunsten desselben in Nadeln krystallisirte, ohne vorher durch ein Salz hindurchgegangen zu sein. Die Analyse der Base ergab die Zusammensetzung  $C_8H_9N$ .

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_9N$
	I.	II.	III.	
C	80.44	80.86	—	80.67 pCt.
H	—	7.85	—	7.56 »
N	—	—	11.88	11.76 »

Durch die Nitrosoreaction wurde nachgewiesen, dass eine secundäre Base vorlag. Die Formel  $C_8H_8NH$  entspricht der des gesuchten

Xylylenamins, dessen Darstellung bei der Inangriffnahme dieser Arbeit beabsichtigt worden war. Die Bildung dieser Verbindung erklärt sich nach folgender Gleichung:



Die Base, die ein hydrirtes Isoindol darstellt, schmilzt bei 79–80°. Bei gewöhnlichem Luftdruck ist sie nicht destillirbar, hingegen geht sie bei 12 mm Druck zwischen 130–135° als hellgelbes Oel über, das in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarrt. Die Analyse des Destillats bestätigte, dass die Base unzersetzt übergegangen war.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N
C	80.35	80.67 pCt.
H	7.81	7.56 »

Da die Lösung des Chlorhydrats, sofern sie überschüssige Salzsäure enthielt, beim Verdunsten stets einen öligen Rückstand hinterliess, so wurde die in Wasser suspendirte Base mit soviel Salzsäure versetzt, als gerade erforderlich war, um sie zu lösen, ohne der Lösung eine saure Reaction zu erteilen. Beim Eindampfen hinterblieb ein salzsaures Salz in feinen Nadeln, aber in so geringer Menge, dass nur eine Chlorbestimmung gemacht werden konnte. Dieselbe stimmte indessen nicht auf das normale Salz der Base C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N, sondern entsprach der Zusammensetzung (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>2</sub>HCl.

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N) <sub>2</sub> HCl
Cl	13.01	12.93 pCt.

Als ich das salzsaure Salz zum zweiten Male darstellte, erhielt ich, wahrscheinlich infolge eines geringen Säureüberschusses, zunächst einen öligen Rückstand, der alsbald erstarrte und sich beim Umkrystallisiren in Blättchen abschied. Dieses Salz hatte die normale Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N · HCl.

	Gefunden			Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N · HCl
	I.	II.	III.	
C	61.54	—	—	61.73 pCt.
H	6.42	—	—	6.43 »
N	—	9.12	—	9.00 »
Cl	—	—	22.60	22.82 »

Die in gelben Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung hat die normale Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N · C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH
	I.	II.	
C	48.03	—	48.27 pCt.
H	3.87	—	3.44 »
N	—	16.34	16.07 »

Dagegen erhielt ich ein bromwasserstoffsaurer Salz von der Zusammensetzung des zuerst gefundenen salzsauren Salzes.

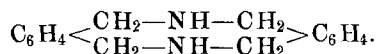
	Gefunden			Berechnet für $(C_8H_9N)_2 \cdot HBr$
	I.	II.	III.	
C	60.00	—	—	60.18 pCt.
H	6.04	—	—	5.95 »
N	—	9.08	—	8.77 »
Br	—	—	25.17	25.08 »

Durch Behandlung der Base mit Methyljodid wurde schliesslich noch ein Ammoniumjodid erhalten von der Formel:  $C_8H_8NCH_3 \cdot CH_3J$ .

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8NCH_3 \cdot CH_3J$
	I.	II.	
C	43.85	—	43.63 pCt.
H	5.42	—	5.09 »
J	—	45.87	46.18 »

Aus einer Gegenüberstellung der obigen vier Salze ergibt sich, dass die Base zwei Reihen von Salzen bildet, was seine einfachste Erklärung durch eine Verdoppelung der Formel finden würde. Um daher die Moleculargrösse der Base festzustellen, bediente ich mich der Gefrierpunktserniedrigungsmethode mit dem von Beckmann<sup>1)</sup> beschriebenen Apparat. Da die Base in kaltem Benzol nicht löslich ist, so wandte ich zunächst Eisessig an, erhielt aber Resultate, welche keinen sicheren Aufschluss gaben. Bei drei auf einander folgenden Versuchen erhielt ich die Zahlen 275, 281 und 291, während das Moleculargewicht der Verbindung  $C_8H_9N \cdot C_2H_4O_2$  179, das der Verbindung  $(C_8H_9N)_2 \cdot (C_2H_4O_2)_2$  358 beträgt. Bessere Resultate versprach die Bestimmung in dem indifferenten Phenol. Das angewandte Phenol zeigte den Schmelzpunkt  $38^0$ , als Moleculardepression wurde 76 angenommen. Drei verschiedene Bestimmungen ergaben die Werthe: 221, 228 und 231. Das Moleculargewicht der Base  $C_8H_9N$  beträgt 119, das einer Base der doppelten Formel 238; die Bestimmung hat mithin für das doppelte Moleculargewicht entschieden. Die Base besitzt demnach die Formel  $C_{16}H_{18}N_2$  und dürfte als Dixylylendimin zu bezeichnen sein.

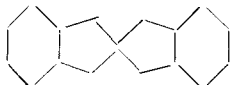
Die Constitution dieses Körpers wird, da derselbe als eine Verdoppelung der Verbindung  $C_8H_8NH$  anzusehen ist, in folgender Weise aufzufassen sein:



Hierbei würde ein zehngliedriger Ring entstehen, der sich indessen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. II, 638.

durch eine Drehung der einen Hälfte der Formel um  $180^\circ$  ebenso gut auf zwei fünfgliedrige zurückführen lässt:



Es wird hierdurch der zehngliedrige Ring natürlich nicht beseitigt, aber die Winkel erhalten die fünfgliedrigen Ringen entsprechende Grösse, was mit den bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Ringschliessung besser im Einklang zu stehen scheint, als die Annahme des durch die obige Formel dargestellten zehngliedrigen Ringes.

Gleichzeitig mit der vorliegenden Arbeit untersuchte ich die Einwirkung von Ammoniak auf *m*- und *p*-Xylylenbromid. In beiden Fällen war das Product der Reaction ein amorpher, gelber, bromhaltiger, aber stickstofffreier Körper. Derselbe entstand schon bei einstündigem Erhitzen auf  $100^\circ$ , während längere Einwirkung und Erhöhung der Temperatur keine Aenderung der Reaction herbeiführte. Der Körper war in allen angewandten Lösungsmitteln unlöslich. Mehrere Analysen der durch wiederholtes Auswaschen mit Säuren und Alkohol gereinigten Substanz gaben keine übereinstimmenden Resultate, es scheint daher, dass der Körper überhaupt keine bestimmt charakterisirte Verbindung darstellt, sondern lediglich als ein Product der Verharzung anzusehen ist.

### 383. H. Krömer: Ueber käufliches Pseudocumidin und die Reductionsproducte seiner Cyanüre.

(Eingegangen am 16. Juli.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

Nachdem schon Kröber <sup>1)</sup> die Reductionsproducte des Ortho- und Paratolunitrils, Hinrichsen <sup>2)</sup> die des Metaxylonitrils zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht hatten, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Ladenburg dieselbe auf das im Handel vorkommende Pseudocumidin ausgedehnt.

Ich bezog das letztere zu wiederholten Malen von Dr. König & Co. in Leipzig, wobei ich bemerken muss, dass nur die erste Sendung von ca. 200 g den Schmelzpunkt  $63^\circ$  zeigte, die anderen dagegen, sowie

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss., Kiel 1890.

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss., Kiel 1889.