

301. Gustav Halfpaap: Ueber die Einwirkung von *m*-Xylylenbromid auf primäre, secundäre und tertiäre Amine, sowie auf Rhodan- und cyansaures Kalium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Mai 1903.)

Nachdem Scholtz durch seine Arbeiten über die Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf Ammoniak¹⁾ sowie auf aromatische Amine²⁾ wichtige Anhaltspunkte für das Eintreten und Ausbleiben der Ringbildung bei aromatischen *o*-Diaminen geliefert hatte, versuchte Manoukian³⁾ die Einwirkung von *p*-Xylylenbromid auf aliphatische und aromatische Amine, wobei, wie vorauszusehen war, Ringbildung nie eintrat. Er erhielt ausschliesslich Derivate des *p*-Xylylendiamins. Bei Anwendung der *m*-Verbindung hatte die Annahme einer eventuellen Ringbildung grössere Berechtigung, da diese sowohl von Baeyer und Villiger⁴⁾, als auch von Knoevenagel⁵⁾ und Merling⁶⁾ in der *m*-Stellung beobachtet wurde. Jedoch musste ich bei meinen folgenden Versuchen constatiren, dass bei der Einwirkung von *m*-Xylylenbromid auf Amine Ringbildung in keinem Falle stattfand, sondern stets *m*-Xylylendiaminderivate erhalten wurden.

Was die Reaction selbst betrifft, so fand sie jedoch energischer statt, als bei Einwirkung der *p*-Verbindung, indem sich schon in der Kälte mehr oder weniger freiwerdende Wärme bemerkbar machte, was von Manoukian nie beobachtet werden konnte. Auf der grösseren Reactionsfähigkeit beruht auch der häufige Eintritt von Nebenreactionen, der die Ausbeute stets nur äusserst gering werden lässt, und besonders bei Anwendung primärer Amine eine Reinigung des Reactionsproductes meist völlig verhindert. Schon Scholtz bemerkte bei der Einwirkung des *m*-Xylylenbromids auf Ammoniak, die er am Schlusse seiner oben angegebenen Arbeit untersuchte, dass schon nach einstündigem Erhitzen auf 90° eine weitgehende Verharzung vor sich gegangen war, sodass das entstandene Product nicht einheitlich erschien und auch nicht analysenrein erhalten werden konnte. Dasselbe Resultat ergab sich mit *p*-Xylylenbromid. Manoukian erhielt bei der Einwirkung des Letzteren auf primäre Amine, wie z. B. Anilin, ebenfalls Verbindungen, deren Reinigung sich nicht bewerkstelligen liess, und konnte nur mit α -Naphtylamin zu einem einigermassen reinen Pro-

1) Diese Berichte 24, 2407 [1891].

2) Diese Berichte 31, 414, 631, 1155, 1707 [1898].

3) Diese Berichte 34, 2082 [1901].

4) Ann. d. Chem. 276, 262.

5) Ann. d. Chem. 281, 39.

6) Ann. d. Chem. 278, 25.

duct gelangen. Bei dem Versuche, *m*-Xylylenbromid auf Butylamin, Anilin, *p*-Toluidin, α - und β -Naphthylamin, Phenylhydrazin und Harnstoff als primäre Amine einwirken zu lassen, erhielt ich ebenfalls theils nicht trennbare Oelgemische, theils dicke, zähe Schmierer oder verharzte, lackartige Massen, bei denen alle Reinigungsversuche vergeblich waren, während mir die Einwirkung auf Anthranilsäure unter glatter Bildung der *m*-Xylylen-di-anthranilsäure gelang. Die Umsetzung mit secundären und tertiären Aminen lieferte jedoch analysenreine Verbindungen.

Weiterhin versuchte ich, da der *m*-Xylylenalkohol bereits bekannt ist¹⁾, jedoch Ester von ihm noch nicht dargestellt wurden, ihre Darstellung durch Einwirkung von *m*-Xylylenbromid auf die Kalium- oder Silber-Salze einiger Säuren in alkoholischer Lösung. Doch abgesehen davon, dass die Ausbeute nur eine minimale war, zeigten diese Ester auch eine solche Unbeständigkeit, dass sie sich schon beim Verdunsten ihrer Lösungen in Säure und Alkohol zersetzten, oder doch wenigstens bei einem Versuche, sie zu destilliren, vollständig zerfielen. Die Ester der Ameisen-, Essig- und Salicyl-Säure sind aromatisch riechende Flüssigkeiten, der der Benzoësäure scheint fest zu sein. Absolute Beständigkeit zeigt dagegen das *m*-Xylylendisulfocyanür als Ester der Sulfocyansäure. Den analogen Isocyansäureester darzustellen, gelang mir insofern nicht ganz, als sich derselbe bei seinem Entstehen in alkoholischer Lösung unter Alkoholaddition in das *m*-Xylylen-di-urethan verwandelte.

Experimenteller Theil.

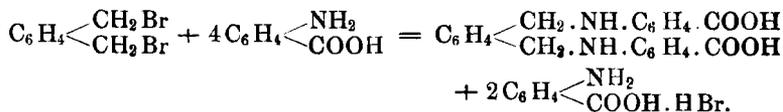
m-Xylylenbromid und primäre Amine.

m-Xylylen-di-anthranilsäure, $C_6H_4(CH_2.NH.C_6H_4.COOH)_2$.

8 g *m*-Xylylenbromid und 17 g Anthranilsäure wurden in alkoholischer Lösung gemischt und 24 Stdn. stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich grosse, gelbe Krystalle abgeschieden, die sich auch nicht lösten, als zur Beendigung der Reaction noch 2 Stdn. am Rückflusskühler erwärmt wurde. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure gründlich ausgewaschen. Er war unlöslich in allen Lösungsmitteln, löslich dagegen in Alkalien sowie in concentrirter Salzsäure. Nach dem Auflösen in Letzterer wurde die *m*-Xylylen-di-anthranilsäure durch Wasser in Form eines hellgelben, mikrokrystallinischen Niederschlages rein erhalten. Sie

¹⁾ A. chim. [6] 6, 112.

schmilzt bei 247° unter Zersetzung und bildet sich nach folgender Gleichung:



0.1664 g Sbst.: 0.4262 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1837 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 756 mm).

C₂₂H₁₈N₂O₄. Ber. C 70.16, H 5.36, N 7.46.

Gef. » 69.85, » 5.75, » 7.69.

Das Kaliumsalz, C₂₂H₁₈N₂O₄K₂, wurde durch Auflösen der Säure in kochender Kaliumcarbonatlösung gewonnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser und schliesslich aus Alkohol wird es in weissen, sternförmigen Krystallen vom Schmp. 123° erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, seine wässrige Lösung reagirt äusserst schwach alkalisch.

0.2011 g Sbst.: 0.4081 g CO₂, 0.0775 g H₂O.

C₂₂H₁₈N₂O₄K₂. Ber. C 55.68, H 4.01.

Gef. » 55.34, » 4.32.

Das Calciumsalz, C₂₂H₁₈N₂O₄Ca, wird durch Fällen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes als weisser, amorpher Niederschlag erhalten. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol und schmilzt erst über 300°.

0.1687 g Sbst.: 0.0225 g CaO.

C₂₂H₁₈N₂O₄Ca. Ber. Ca 9.65. Gef. Ca 9.48.

Das Eisenoxydsalz wurde durch Versetzen der wässrigen Kaliumsalzlösung mit Eisenchloridlösung als dunkelblauer, voluminöser Niederschlag erhalten, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist, bei 280° sintert und bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

0.1798 g Sbst.: 0.4192 g CO₂, 0.0794 g H₂O, 0.0204 g Fe₃O₄.

(C₂₂H₁₈N₂O₄)₃Fe₂. Ber. C 64.14, H 4.41, Fe 9.07.

Gef. » 63.59, » 4.89, » 8.17.

Beim Verbrennen bläht sich das Salz wurmförmig auf.

Das Ammoniumsalz, beim Auflösen der Säure in Ammoniak entstehend, zersetzt sich schon beim Eindampfen dieser Lösung auf dem Wasserbade.

Ein Quecksilbersalz, das ich durch Fällen der Kaliumsalzlösung mit Quecksilberchlorid als weissen, nicht umkrystallisirbaren Niederschlag erhielt, scheint eine complicirtere Zusammensetzung zu haben. Die Säure dürfte hier nicht nur als Säure ein Quecksilbersalz, sondern gleichzeitig als Base ein Quecksilberchloriddoppelsalz bilden.

m-Xylylenbromid und secundäre Amine.

m-Xylylen-di-diisobutylamin, $C_8H_4[CH_2.N(C_4H_9)_2]_2$.

5 g *m*-Xylylenbromid wurden in Chloroform gelöst und 10 g Diisobutylamin hinzugefügt. Das Gemisch erwärmte sich hierbei so stark, dass Kühlung nothwendig war. Hierbei schieden sich kleine, eisähnliche Krystalle ab, die sich jedoch auf Zusatz von Chloroform wieder auflösten. Nach 12 Stdn. wurde das Chloroform verdunstet, der gelbe, krystallinische, aber schmierige Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit festem Kali stark alkalisch gemacht. Das überschüssige Diisobutylamin wurde nun mit Wasserdämpfen übergetrieben, während die neue Base zurückblieb. Mit Aether aufgenommen, wurde sie nach dem Trocknen und Verdunsten desselben als nicht festwerdendes, dickes, gelbes Oel erhalten, das auch bei einer Vacuumdestillation keinen einigermaassen constanten Siedepunkt aufwies. Ich analysirte daher die Base nicht, sondern stellte folgende Salze dar.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind ebenfalls ölig.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_8H_4[CH_2.N(C_4H_9)_2]_2.2HCl.HgCl_2$, aus der salzsauren Lösung der Base als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, setzt sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zunächst ölig ab, erstarrt jedoch allmählich zu weissen Prismen, die leicht in Wasser schwerer in Alkohol löslich sind. Schmp. 207°.

0.2023 g Sbst.: 0.3007 g CO₂, 0.1160 g H₂O.

$C_{24}H_{46}N_2Cl_2.HgCl_2$. Ber. C 40.87, H 6.59.

Gef. » 40.54, » 6.42.

Das Platindoppelsalz, $C_{24}H_{44}N_2.2HCl.PtCl_4$, fällt aus der salzsauren Lösung der Base als orangefarbener Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol in Form kleiner, kugeliger Körner erhalten wurde. Schmp. 209°.

0.2736 g Sbst.: 0.0688 g Pt.

$C_{24}H_{46}N_2Cl_2.PtCl_4$. Ber. Pt 25.29. Gef. Pt 25.14.

Das Pikrat, $C_{24}H_{44}N_2.2C_6H_5(NO_2)_3OH$, fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung zunächst nicht aus; erst beim Einengen und Hinzufügen von Wasser setzt es sich allmählich als Oel ab, das nach einiger Zeit fest wird. Es ist sehr leicht in Alkohol löslich, unlöslich in Wasser und wird aus verdünntem Alkohol in dunkelgelben, quadratischen, fächerförmig vereinigten Platten erhalten. Schmp. 134°.

0.1295 g Sbst.: 0.2496 g CO₂, 0.0719 g H₂O. — 0.1327 g Sbst.: 15.9 com N (14°, 752 mm).

$C_{24}H_{44}N_2.2C_6H_5N_3O_7$. Ber. C 52.75, H 6.16, N 13.71.

Gef. » 52.56, » 6.22, » 13.94.

m-Xylylen-di-diamylamin, $C_6H_4[CH_2.N(C_6H_{11})_2]_2$.

Beim Versetzen einer Lösung von 4 g *m*-Xylylenbromid in Chloroform mit 10 g Diamylamin war ebenfalls Reactionswärme bemerkbar. Nach 12-stündigem Stehen hatte reichliche Krystallabscheidung stattgefunden, und nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine schmierige Krystallmasse zurück, die weder in verdünnter, noch in concentrirter Salzsäure vollkommen löslich war. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure blieb das salzsaure Diamylamin ungelöst und wurde abfiltrirt. Nach dem Umkrystallisiren aus viel verdünnter Salzsäure wurde es in weissen, glänzenden Blättern vom Schmp. 276° erhalten. Das Filtrat, welches das salzsaure Salz der neuen Base enthielt, wurde wie bei der Darstellung der vorigen Base angegeben behandelt, und so das *m*-Xylylen-di-diamylamin als dickes, röthliches Oel gewonnen. Es konnte nicht zum Erstarren gebracht werden, und zur Destillation im Vacuum war die Ausbeute zu gering.

Das salzsaure, sowie das Quecksilber- und Gold-Doppelsalz sind ölig.

Das Platindoppelsalz, $C_{28}H_{52}N_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$, wurde aus der Lösung der Base in concentrirter, heisser Salzsäure durch Platinchloridlösung als orangefarbener Niederschlag erhalten, der in Wasser, verdünntem Alkohol und Aether unlöslich ist. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bildet es flache Nadelchen vom Schmp. 149°.

0.2285 g Sbst.: 0.0540 g Pt.

$C_{28}H_{54}N_2Cl_2.PtCl_4$. Ber. Pt 23.58. Gef. Pt 23.63.

Das Pikrat, $C_{28}H_{32}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäurelösung als Niederschlag aus und wird aus Alkohol in stark glänzenden, hellgelben Nadeln erhalten. Es ist löslich in Wasser. Schmp. 173°.

0.2051 g Sbst.: 0.4105 g CO₂, 0.1240g H₂O. — 0.1881 g Sbst.: 20.9 ccn N (12°, 750 mm).

$C_{28}H_{52}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 54.86, H 6.69, N 12.83.

Gef. » 54.59, » 6.71, » 13.01.

Bei schnellem Erhitzen explodirt das Pikrat ziemlich heftig.

m-Xylylen-di-diphenylamin, $C_6H_4[CH_2.N(C_6H_5)_2]_2$.

4 g *m*-Xylylenbromid und 10.5 g Diphenylamin wurden in Chloroformlösung gemischt, wobei selbst nach 12-stündigem Stehen überhaupt keine Einwirkung stattfand. Erst nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich fast plötzlich ein Niederschlag von bromwasserstoffsauerm Diphenylamin aus, weshalb zur Beendigung der Reaction noch weitere zwei Stunden erwärmt wurde. Nach dem Erkalten wurde vom Niederschlage abfiltrirt, das Chloroform verdunstet, und die zurückbleibende, dunkelgrüne Masse mit verdünnter Salzsäure

gehörig ausgekocht. Der Rückstand wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Kochen mit Thierkohle in hellgrünen, flachen Nadeln erhalten, die sich am Licht dunkler färbten. Das *m*-Xylylen-di-diphenylamin ist leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Es hat absolut keine basischen Eigenschaften mehr und bildet daher auch keine Salze. Schmp. 116°.

0.2193 g Sbst.: 0.6822 g CO₂, 0.1275 g H₂O. — 0.2227 g Sbst.: 12.3 ccm N (14.5°, 748 mm).

C₃₂H₂₈N₂. Ber. C 87.20, H 6.42, N 6.37.

Gef. » 86.98, » 6.68, » 6.38.

m-Xylylen-di-piperidin, C₆H₄[CH₂.N(C₅H₁₀)]₂.

Das *m*-Xylylen-di-piperidin, das in ähnlicher Weise wie die vorhergehenden Basen erhalten wurde, stellt ein dickes, braunes Oel dar, das sich bei der Vacuumdestillation zersetzt. Die Analysen folgender Salze bestätigen obige Zusammensetzung.

Das salzsaure Salz, C₁₈H₂₈N₂.2HCl, wird durch Fällen seiner absolut-alkoholischen Lösung mit Aether in kleinen, weissen Blättchen vom Schmp. 156° erhalten.

0.0823 g Sbst.: 0.0683 g AgCl.

C₁₈H₃₀N₂Cl₂. Ber. Cl 20.53. Gef. Cl 20.41.

Das Platindoppelsalz bildet, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, rothgelbe, zu Drusen vereinigte Prismen vom Schmp. 223°.

0.3817 g Sbst.: 0.1081 g Pt.

C₁₈H₃₀N₂Cl₂.PtCl₄. Ber. Pt 28.56. Gef. Pt. 28.32.

Das Pikrat bildet, aus Aceton umkrystallisirt, feine, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 201°.

0.1637 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1498 g Sbst.: 19.7 ccm N (13°, 754 mm).

C₁₈H₂₈N₂.2C₈H₈N₃O₇. Ber. C 49.27, H 4.69, N 15.37.

Gef. » 49.14. » 4.89, » 15.41.

Die Einwirkung von *m*-Xylylenbromid auf Monomethylanilin misslang, da eine dunkelblaue, fast schwarze Masse erhalten wurde, die nicht erstarrte, sich nicht reinigen liess und auch keine basischen Eigenschaften besass.

m-Xylylenbromid und tertiäre Amine.

m-Xylylen-di-tripropylammoniumbromid,

C₆H₄[CH₂.N(C₃H₇)₃.Br]₂.

6 g *m*-Xylylenbromid und 6.5 g Tripropylamin wurden in Chloroform gelöst und mit einander gemischt, wobei eine schwache Erwärmung stattfand. Nach 12 Stunden wurde das Chloroform verdunstet, und das rückständige Oel aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether

gefällt, wobei es allmählich fest wurde. Es krystallisirte in weissen Prismen, die in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich sind und bei 226° schmelzen.

0.2161 g Sbst.: 0.1474 g CO₂, 0.1792 g H₂O. — 0.1555 g Sbst.: 7.0 ccm N (15°, 748 mm).

C₂₆H₅₀N₂Br₂. Ber. C 56.67, H 9.17, N 5.10.
Gef. » 56.46, » 9.16, » 5.19.

Das Perbromid, C₂₆H₅₀N₂Br₆, wird erhalten, wenn die heisse alkoholische Lösung des Bromids mit einem Ueberschuss von Bromwasser versetzt wird. Der dadurch entstehende Niederschlag löst sich in dem heissem Alkohol wieder auf und scheidet sich beim Erkalten in langen, orangefarbenen Nadeln aus. Das Perbromid ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 160°.

0.3028 g Sbst.: 0.3910 g AgBr. — 0.1904 g Sbst.: 5.8 ccm N (13°, 740 mm).

C₂₆H₅₀N₂Br₆. Ber. Br 55.12, N 3.22.
Gef. » 54.95, » 3.50.

Das Platindoppelsalz, C₂₆H₅₀N₂Cl₂.PtCl₄, wurde in der Weise erhalten, dass zunächst das Bromid durch Schütteln mit feuchtem Chlor Silber in das Chlorid verwandelt und dieses mit Platinchloridlösung versetzt wurde. Der in Wasser und Alkohol schwer lösliche Niederschlag wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, wobei das Salz in kleinen, röthlichen Prismen gewonnen wurde. Es schmilzt bei 217° unter Zersetzung.

0.1030 g Sbst.: 0.0249 g Pt.

C₂₆H₅₀N₂Cl₂.PtCl₄. Ber. Pt 24.40. Gef. Pt 24.17.

Das Pikrat der Base, C₆H₄[CH₂.N(C₃H₇)₃.O.C₆H₂(NO₂)₃]₂, kann aus dem Bromid, ohne dass erst eine Verwandlung in die Base nothwendig wäre, durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischer Pikrinsäurelösung erhalten werden, wobei es als gelber, flockiger Niederschlag ausfällt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Aceton, und wird aus wässrigem Aceton in kurzen, gelben Krystallen erhalten. Schmp. 160°.

0.2003 g Sbst.: 23.4 ccm N (11°, 742 mm).

C₂₈H₅₄N₆O₁₄. Ber. N 13.26. Gef. N 13.59.

m-Xylylen-di-triamylammoniumbromid,

C₆H₄[CH₂.N(C₅H₁₁)₃.Br]₂.

Dieses Bromid wurde in der gleichen Weise dargestellt wie das vorige, doch fand beim Zusammengiessen der Chloroformlösungen keine Erwärmung statt, weshalb noch 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurde. Zur Entfernung des überschüssigen Triamylamins wurde der nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand mit Wasser aufgenommen und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Das

Bromid stellt eine weisse, sehr zähe Masse dar, die nicht krystallisirt, im Exsiccator über Schwefelsäure glasartig spröde wurde und bei Berührung mit der Luft so intensiv Wasser anzog, dass es unmöglich war, sie zu analysiren.

Das Perbromid fällt aus der kalten, wässrigen Lösung des Bromids durch Bromwasser als dickes, rothes Oel aus, das im Exsiccator sehr langsam fest wurde. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig wurde es abermals ölig erhalten und nach dem Erstarren im Exsiccator analysirt. Es schmilzt undeutlich bei 95—96°.

0.2134 g Sbst.: 0.2298 g AgBr. — 0.1963 g Sbst.: 5.1 ccm N (10°, 758 mm).

$C_{28}H_{74}N_2Br_6$. Ber. N 2.70, Br 46.19.

Gef. » 3.10, » 45.78.

Das Pikrat der Ammoniumbase scheidet sich nach dem Versetzen der heissen, alkoholischen Lösung des Bromids mit Pikrinsäurelösung beim Erkalten in gelben, warzigen Krystallen ab. Es ist schwer in Wasser löslich, unlöslich in Aether und wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 146°.

0.1725 g Sbst.: 0.3713 g CO₂, 0.1172 g H₂O. — 0.1911 g Sbst.: 18.3 ccm N (11°, 758 mm).

$C_{50}H_{78}N_8O_{14}$. Ber. C 59.10, H 7.76, N 11.06.

Gef. » 58.70, » 7.61, » 11.38.

Auch dieses Pikrat verpufft nach dem Schmelzen heftig.

Das Platindoppelsalz zersetzt sich beim Umkrystallisiren.

m-Xylylen-di-pyridiniumbromid, $C_6H_4[CH_2.N(C_5H_5).Br]_2$.

Wird wie die vorigen Salze erhalten und scheidet sich unter schwacher Erwärmung schon nach kurzer Zeit in feinen, weissen Nadelchen ab. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 264°.

0.1500 g Sbst.: 0.2835 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 9.0 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{18}H_{18}N_2Br_2$. Ber. C 51.16, H 4.30, N 6.65.

Gef. » 51.54, » 4.59, » 6.91.

Das Perbromid wird durch Bromwasser als gelber Niederschlag erhalten und ist in Wasser, Alkohol und Eisessig beim Erwärmen löslich. Aus Letzterem umkrystallisirt, bildet es gelbe Nadeln vom Schmp. 156°.

0.2381 g Sbst.: 0.3609 g AgBr. — 0.1694 g Sbst.: 6.2 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{18}H_{18}N_2Br_6$. Ber. N 3.78, Br 64.65.

Gef. » 4.16, » 64.51.

Das Platindoppelsalz wurde nach dem Verwandeln des Bromids in das Chlorid durch Platinchlorid als amorpher Niederschlag gefällt und, weil in allen Lösungsmitteln unlöslich, durch gründliches Auswaschen gereinigt. Es schmilzt bei 255° unter Verkohlung.

0.2116 g Sbst.: 0.0608 g Pt.

$C_{18}H_{18}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 29.08. Gef. Pt 28.73.

Das Pikrat der dem Bromid entsprechenden Base bildet feine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 214°.

0.2282 g Sbst.: 31 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{30}H_{22}N_6O_{14}$. Ber. N 15.63. Gef. N 15.69.

m-Xylylen-di-chinoliniumbromid, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_9H_7) \cdot Br]_2$.

Beim Mischen der Chloroformlösungen trat keine Erwärmung ein, jedoch schied sich innerhalb 12 Stunden das Bromid als gelber Niederschlag ab. Zur Entfernung überschüssigen Chinolins wurde es nach dem Verdunsten des Chloroforms mit Aether durchgeschüttelt und, da es in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich war, aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert. Es bildet gelblichweiße, mikroskopisch kleine Kryställchen, die bei 276° unter Schwarzfärbung schmelzen.

0.1719 g Sbst.: 0.3747 g CO₂, 0.0690 g H₂O. — 0.2104 g Sbst.: 9.8 ccm N (11°, 760 mm).

$C_{26}H_{22}N_2Br_2$. Ber. C 59.74, H 4.25, N 5.37.

Gef. » 59.44, » 4.49, » 5.55.

Das Perbromid wird aus Eisessig in sehr kleinen, glänzenden, rothen Blättchen erhalten, die bei 128° schmelzen. In Wasser und Alkohol ist es unlöslich.

0.1828 g Sbst.: 0.2429 g AgBr. — 0.2227 g Sbst.: 6.8 ccm N (16°, 738 mm).

$C_{26}H_{22}N_2Br_6$. Ber. N 3.33, Br 56.97.

Gef. » 3.45, » 56.76.

Das Platindoppelsalz des entsprechenden Chlorids ist amorph, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und schmilzt bei 230° unter Zersetzung.

0.6704 g Sbst.: 0.1686 g Pt.

$C_{26}H_{22}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 25.30. Gef. Pt 25.14.

Das Pikrat der Chinoliniumbase wurde ebenfalls direct aus dem Bromid dargestellt und besteht aus sehr kleinen, verfilzten, gelben Nadelchen vom Schmp. 205°.

0.2199 g Sbst.: 26.3 ccm N (12°, 787 mm).

$C_{38}H_{26}N_6O_{14}$. Ber. N 13.72. Gef. N 14.14.

m-Xylylen-di-strychniniumbromid,

$C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_{21}H_{22}NO_2) \cdot Br]_2 + 6 CH_3 \cdot OH$.

4 g *m*-Xylylenbromid und 10.5 g Strychnin wurden in Chloroform gelöst, die Lösungen vereinigt und 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, wobei sich schon nach kurzer Zeit schwere, weiße Krystalle absetzten. Dieselben wurden abgesaugt und getrock-

net; sie waren sehr leicht in Wasser, verdünntem Alkohol und Eisessig löslich, schwerer dagegen in Chloroform, Benzol, Aether, Aceton und Methylalkohol. Aus den letzteren Lösungsmitteln umkrystallisirt, fielen sie stets gallertartig aus, während sie aus Methylalkohol gut ausgebildet erhalten wurden. Beim Erhitzen werden sie gelb, dann braun und verkohlen schliesslich bei 250°, ohne zu schmelzen. Es wurden folgende Analysen ausgeführt:

0.1669 g Sbst.: 0.3680 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.2093 g Sbst.: 0.4583 g CO₂, 0.1290 g H₂O. — 0.1621 g Sbst.: 0.0557 g AgBr. — 0.4358 g Sbst.: 17.8 ccm N (22°, 749 mm).

C₅₆H₇₆N₄Br₂O₁₀. Ber. C 59.74, H 6.82, N 4.99, Br 14.22.
Gef. » 60.13, 59.72, » 6.56, 6.90, » 4.56, » 14.62.

Die Substanz krystallisirt also mit 6 Molekülen Krystallmethylalkohol und würde dem von Simon¹⁾ dargestellten Magnesiumchlorid, MgCl₂·6CH₃·OH, analog zusammengesetzt sein. Eine quantitative Bestimmung des Krystallalkohols konnte leider nicht ausgeführt werden, da sich der Körper schon nach kurzem Erhitzen auf 100° unter Gelbfärbung zersetzt. Nach 6-stündigem Erhitzen konnten bereits 13 pCt. Substanzverlust constatirt werden, während für obige Zusammensetzung 17 pCt. nothwendig sind.

Das Perbromid, sowie das Platindoppelsalz stellten amorphe Niederschläge dar, die sich nicht umkrystallisiren liessen. Ersteres zersetzte sich beim Waschen mit heissem Wasser, und Letzteres konnte selbst nach längerem Auswaschen nicht analysenrein erhalten werden.

Das Pikrat bildet mikroskopisch kleine Nadelchen vom Schmelzpunkt 210°.

0.1820 g Sbst.: 0.4046 g CO₂, 0.0730 g H₂O.

C₈₂H₅₆N₁₀O₁₈. Ber. C 60.53, H 4.60.
Gef. » 60.62, » 4.49.

Die Einwirkung von *m*-Xylylenbromid auf Chinin und Nicotin führte zu nicht zu reinigenden verschmierten Massen.

Ester des Xylylenalkohols.

m-Xylylen-di-sulfocyanür, C₆H₄[CH₂·SCN]₂^{1,3}.

Nach 1-stündigem Erwärmen von 13.5 g *m*-Xylylenbromid und 10 g Rhodankalium in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade hatte sich eine grosse Menge Bromkalium abgeschieden, von dem nach dem Erkalten abgesaugt wurde. Nach dem Eindampfen der Lösung wurden lange, nadelförmige Krystalle erhalten, die zur Entfernung überschüssigen Rhodan- und Brom-Kaliums mit heissem Wasser behandelt

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 20, 376.

wurden, wobei sie schmolzen. In Alkohol gelöst, wurde das Sulfo-
cyanür beim Verdunsten desselben in fast 2 ccm langen, zu schief-
rigen Flächen vereinigten Prismen mit stark glänzenden Seitenkanten
erhalten. Beim Erwärmen giebt es einen eigenthümlichen, die Augen
schwach reizenden Geruch von sich. Eisenchloridlösung wird durch
dasselbe nicht mehr geröthet. Es ist löslich in Alkohol, Aether und
Chloroform, unlöslich in Wasser. Schmp. 62°.

0.2208 g Sbst.: 0.4418 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.2139 g Sbst.: 0.4514 g
BaSO₄. — 0.2411 g Sbst.: 26.8 ccm N (15°, 749 mm).

C₁₀H₈N₂S₂. Ber. C 54.47, H 3.66, N 12.74, S 29.10.

Gef. » 54.56, » 3.87, » 12.83, » 28.93.

Bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure liefert es Iso-
phtalsäure.

m-Xylylen-di-urethan, C₆H₄[CH₂.NH.COOC₂H₅]₂.

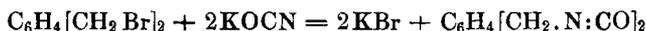
8 g *m*-Xylylenbromid und 5 g cyansaures Kalium wurden in alko-
holischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 2 Stunden
gekocht, wobei sich Bromkalium abschied. Nach dem Verdunsten der
abfiltrirten, alkoholischen Lösung blieb eine schmierige Masse zurück,
die zur Reinigung von Bromkalium mit kaltem Wasser versetzt und im
Scheidetrichter mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Nach dem
Trocknen und Verdunsten der Chloroformlösung wurde eine gelbe,
zähe Masse erhalten, die im Vacuumexsiccator allmählich erstarrte.
In wenig Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt,
fiel sie langsam als weisser, flockiger Niederschlag aus. Die Ausbeute
war jedoch äusserst gering. Schmp. 160°.

0.1352 g Sbst.: 0.2945 g CO₂, 0.0824 g H₂O.

C₁₄H₂₀N₂O₄. Ber. C 59.94, H 7.20.

Gef. » 59.40, » 6.83.

Der Vorgang ist analog dem bei der Bildung des Urethans aus
Cyansäure und Alkohol ¹⁾, sowie der des Aethylurethans nach Wurtz²⁾



¹⁾ Ann. d. Chem. 54, 370; 58, 260. ²⁾ Journ. für prakt. Chem. 1854, 565.