

In den Pflanzen gelingt es meistens kurz vor der Blüthe, oft auch noch in den Blumenblättern selbst grössere Mengen von Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen. Amidokörper, Phenole u. s. w. sind sowohl im Thier- als im Pflanzenorganismus vorhanden und haben wir deshalb keinen Grund, die Annahme zurückzuweisen, dass die so fruchtbare Reaction von Peter Griess der Bildung von Azofarbstoffen aus Amidokörpern und salpetriger Säure die in den Händen der Chemiker so viel schöne Farbstoffe ergeben hat, nicht auch in den Pflanzen und dem Thierkörper in gleicher Weise wie in den Gefässen des Chemikers zu einer Farbstoffbildung die Hauptveranlassung geben sollte. Auch die Bildung der Liebermann'schen Farbstoffe im Pflanzen- und Thierkörper durch die salpetrige Säure im Entstehungszustande ist im höchsten Grade wahrscheinlich geworden.

Berlin, den 30. März 1887.

Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.

222. P. Müller: Primäre und secundäre Xylylamine aus Xylenolen.

(Eingegangen am 31. März.)

Wie frühere Mittheilungen zeigen, verwandeln sich das Benzolphenol und die drei isomeren Kresole beim Erhitzen mit Halogenzinkammoniak und Ammoniumhalogenüren in die ihnen entsprechenden primären und secundären Amine.

Ich habe nun die Einwirkung speciell des Bromzinkammoniaks und Bromammoniaks auch auf zwei Xylenole untersucht.

I. α -Orthoxylenol.

Das von Langfeld und Reuter bezogene Präparat bildete nahezu farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt $61-62^{\circ}$ und destillirte von $222-224^{\circ}$.

Es wurde mit Bromzinkammoniak und Bromammonium im Verhältniss von 1:3:1 Gewichtstheilen durch 40 Stunden auf $300-310^{\circ}$ erhitzt.

Die Versuchsröhren enthielten eine zweischichtige, unten hellgelbliche, von dunklen Theilen durchsetzte, oben aber beinahe schwarze Masse. Hinzu kam etwas dunkles Oel und eine reichliche Wassermenge.

Der gesammte Röhreninhalt wurde mit überhitztem Wasserdampf, schliesslich unter Einleiten von Ammoniak destillirt. Im trüben Destillate fanden sich viele aufschwimmende, zum Theil grosse Oeltropfen. Dasselbe wurde mit Salzsäure versetzt, dann ausgeäthert und im Uebrigen ganz ebenso verarbeitet, wie vordem die Producte aus dem Benzolphenol und den Kresolen.

Xylidin. Ich erhielt das Xylidin zunächst als ein dunkles Oel, welches zwischen 210 und 230° noch gelb gefärbt überging, und selbst nach wiederholter Fractionirung noch keineswegs constant siedete. Vorversuche zeigten, dass die Base mit überschüssiger Oxalsäure ein wohl charakterisirtes Salz bildet. Dasselbe wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in gut ausgebildeten, aber noch immer schwach gelblich gefärbten Prismen erhalten.

Die daraus durch Natronlauge abgeschiedene und mittelst Aether gesonderte Base destillirte von 215—220° nun beinahe farblos über.

Zur Analyse schien sie noch nicht genügend rein zu sein. Sie wurde daher in Eisessiglösung mittelst Chloracetyl in ihr Acetylderivat übergeführt. Dieses krystallisirte aus warmem Wasser in kleinen, weissen, seidenglänzenden Nadelchen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei constant 134° schmolzen.

Die Analyse dieses Körpers stimmte auf ein Acetxylid ($C_8H_9H)NC_2H_3O = C_{10}H_{13}NO$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.62	73,45 pCt.
Wasserstoff	7.97	8,07 „
Stickstoff	8.59	— „
Sauerstoff	9.82	— „

100.00

Auffallend für die Acetylverbindung eines Xylidins aus dem α -Orthoxylenol ($CH_3:CH_3:OH = 1:2:4$) ist der Schmelzpunkt 134°. Drei Präparate mit Xylidin von verschiedenen Darstellungen schmolzen übrigens genau gleich bei dieser Temperatur. Der Schmelzpunkt 134° wird nämlich dem acetylirten β -Orthoxylidin ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:3$) zugeschrieben, während die Acetylverbindung des hier zu gewärtigenden α -Orthoxylidins schon bei 99° in Fluss gerathen soll. Hiernach hätte sich also an Stelle des α -Orthoxylidins der isomere β -Orthokörper gebildet.

Doch muss ich erwähnen, dass das aus meiner Base (nach üblichem Verfahren) dargestellte Xylenol, welches bei 218—221° siedete, in einer Mischung von Aether und festem Kohlendioxyd zwar rasch glasartig erstarrte, aber bei Lufttemperatur bald wieder flüssig wurde, während die beiden Orthoxylenole erst oberhalb 60° schmelzen. Auch ein paar weitere Versuche liessen noch nicht völlig sicher

erkennen, welches der Xylidine entstanden war. An ausführlicher Untersuchung bin ich durch anderweitige Inanspruchnahme verhindert worden.

Dixylylamin. Ich erhielt das secundäre Amin als eine dunkle, zähe Flüssigkeit, die nicht ganz unzersetzt von 330—345° siedete. Behufs Reindarstellung wurde es noch einmal mit Wasserdämpfen übergetrieben und dann bei 40 mm Barometerstand destillirt, wobei es nur noch schwach gelblich gefärbt überging.

Der Stickstoffgehalt des Präparates entsprach demjenigen nach der Formel: $C_{16}H_{19}N = (C_8H_9)_2NH$.

	Gefunden	Berechnet
Stickstoff	6.42	6.22 pCt.

Das Dixylylamin bildet bei Lufttemperatur ein dickes Oel, welches durch Aether und festes Kohlendioxyd zu einer glasartigen Masse erstarrte, aber sich selbst überlassen wieder flüssig wurde.

In concentrirter Schwefelsäure löste es sich gelb bis orangegelb auf, welche Farbe auf Zusatz eines Nitrats oder Nitrits in's Braune bis Rothbraune umschlug.

Neben den Xylylaminen noch unverändert vorhandenes Xylenol ist wie früher solches Benzolphenol und die Kresole isolirt worden. Dasselbe siedete bei 224—226°.

Versuchsergebnisse.

Angewandt je 1 Theil Xylenol (20 g), 3 Theile Bromzink-Ammoniak und 1 Theil Bromammonium. Temperatur bei I. und II. 310 bis 320°, bei III. 330—340°. Operationsdauer in den zwei ersten Fällen 40, im letzten 20 Stunden. Bestimmungseinzelheiten gleich denen für die Amine aus Benzolphenol.

	I.	II.	III.
Xylidin	27.5	25.5	26.0 pCt.
Dixylylamin	50.0	48.0	20.0 »
Kohleartige Substanz . . .	4.0	4.0	17.0 »
Unverändertes Xylenol . .	—	16.5	30.5 »

«-Metaxylenol.

Metaxylenol von Langfeld und Reuter bildete eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die bei 212° constant siedete.

Ich erhitzte dasselbe mit dem beim *o*-Xylenol angegebenen Gewichtsmengen Bromzink-Ammoniak und Bromammonium 40 Stunden auf 310—320° und ein anderes Mal auf 330—340°.

Die Reaktionsmasse war unten gelbbraun, von einzelnen dunklen Theilen durchsetzt. Darüber, und nur wenig scharf getrennt, befand sich völlig dunkle, anscheinend krystallinische Substanz. Zuzüglich ziemlich viel dunkles Oel und zahlreiche Wassertropfen. Druck fast null. Verarbeitung wie bekannt.

α -Metaxylylidin. Die rohe, dunkle, ölige Base ging bei der ersten Destillation von 200—220°, bei der zweiten von 210—215° über. Sie war jetzt ganz farblos, wurde aber bald gelb und später braun. Ihr Acetylderivat (mit Essigsäureanhydrid dargestellt) krystallisirte aus warmem Wasser in weissen Nadeln vom nicht weiter veränderlichen Schmelzpunkt 129.5°. Dies ist der Schmelzpunkt der reinen Acetylverbindung des α -Metaxylylidins. Auch stimmte die Analyse auf dieses Präparat.

Gefunden 73.33 und 8.11 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet beim schon besprochenen Acetyllyd.

Di- α -metaxylylamin. Wurde zuerst als ein dunkles Oel erhalten. Siedepunkt 300—325°. Dasselbe ist behufs Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben worden und siedete alsdann von 305 bis 310°. Kochpunkt des Diphenylamins unter gleichen Umständen 295 bis 296°.

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_{12}H_{11}NH$	Gefunden
Kohlenstoff	85.33	85.54 pCt.
Wasserstoff	8.44	8.62 »
Stickstoff	6.23	5.92 »
	100.00	100.08 pCt.

Das Di- α -metaxylylamin verhielt sich gegen Aether und festes Kohlendioxyd einerseits, gegen concentrirte Schwefelsäure allein und mit Kaliumnitrat- oder -nitrit anderseits nicht anders als das secundäre Amin aus dem α -Orthoxylenol.

Versuchsergebnisse.

	I.	II.
α -Metaxylylidin	39.0	40.0 pCt.
Di- α -metaxylylamin . . .	19.5	12.5 »
Kohleartige Substanz . . .	3.5	4.5 »
Unverändertes Xylenol . .	34.0	32.5 »

Wie ein Blick über diese und frühere Abhandlungen zeigt, vollzieht sich die Metamorphose zu Aminen, wenigstens im Grossen und Ganzen, am relativ leichtesten für das Benzolphenol, schwieriger bei den Kresolen und noch schwieriger bei den Xylenolen.

Die etwaige Muthmassung, dass zunehmend höhere Homologe des Benzolphenols auch zunehmend schwieriger in Amine übergehen, trifft nach Ergebnissen von Versuchen im hiesigen Laboratorium keineswegs immer zu.

Universität Zürich, Laboratorium des Herrn Professor Merz.