

Beim Erkalten krystallisiert das Anhydrid aus und wird durch Umlösen aus heissem Alkohol in langen, farblosen Nadeln erhalten, welche für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1811 g Sbst.: 0.4377 g CO₂, 0.1085 g H₂O. — 0.2737 g Sbst.: 20.5 ccm
 $\frac{1}{10}$ -norm.-NH₃ = 0.0349 g N.

C₁₂H₁₄O₂N₂. Ber. C 66.05, H 6.42, N 12.84.
 Gef. » 65.91, » 6.70, » 12.81.

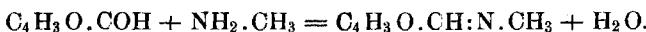
Schmp. 237° (corr.) unter Zersetzung. In Wasser und Aether sehr schwer, in heissem Alkohol leicht löslich.

62. G. Schwabbauer: Einwirkung von Methyl- und Aethyl-Amin auf Furfurol und Cuminol.

[Aus dem chemischen Institut Breslau.]

(Eingegangen am 11. Jan. 1902.)

Zaunschirm¹⁾ hatte durch Einwirkung von Aethylamin auf Benzaldehyd Benzylidenäthylamin und durch Reduction die Base Aethylbenzylamin erhalten. Ich versuchte nun auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg diese Reactionen auf Furfurol und Cuminol anzuwenden, und zwar liess ich Aethyl- und Methyl-Amin auf diese Aldehyde einwirken. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:



Furfurylidien-methylamin, C₄H₃O.CH:N.CH₃.

50 g Furfurol wurden mit 33-prozentiger Methylaminlösung versetzt, und zwar wurden molekulare Gewichtsmengen angewandt. Anfangs entstand Trübung und geringe Erwärmung. Es resultierte eine rubinrothe, klare Flüssigkeit von typischem Geruch. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende braune Oel im Vacuum destillirt. Bei 63° unter 14 mm Druck ging Furfurylidienmethylamin über. Es ist ein farbloses Oel von unangenehmem Geruch, das in kaltem Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich ist, sich aber in warmem Wasser zersetzt.

0.1138 g Sbst.: 0.2770 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.2127 g Sbst.: 23.8 ccm N (15°, 764 mm).

C₆H₇ON. Ber. C 66.06, H 6.42, N 12.85.
 Gef. » 66.40, » 6.84, » 13.24.

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 279.

Methyl-furfuryl-amin, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$.

Das Furfurylidemethylamin wurde nach der Ladenburg'schen Methode mit Natrium und Alkohol reducirt, und zwar liess ich die erwärmte alkoholische Lösung auf das Natrium fliessen. Nachdem das Natrium gelöst war, wurde das Reactionsproduct mit concentrirter Salzsäure unter guter Kühlung angesäuert. Von der alkoholischen Lösung, welche jetzt das salzaure Salz der Base enthielt, wurde das unlösliche Chlornatrium abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Es blieb eine braune, schmierige Masse zurück. Dieser Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit festem Kali versetzt. Die Base schied sich in Form eines dunkelgelben Oeles ab, das mit Aether aufgenommen, darauf mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers im Vacuum destillirt wurde. Die Hauptmenge der Base ging zwischen 65—67° bei 21 mm Druck als farbloses Oel über. Sie zeigte stark basische Eigenschaften und besass einen aminartigen Geruch, der an Häringslake erinnerte.

0.2536 g Sbst.: 0.6005 g CO_2 , 0.1905 g H_2O . — 0.2073 g Sbst.: 22.7 ccm N (18°, 760 mm).

C_6H_9ON . Ber. C 64.86, H 8.11, N 12.64.
Gef. » 64.59, » 8.41, » 12.72.

Versetzt man die stark eingeengte alkoholische Lösung des salzauren Salzes der Base, die man nach der Reduction erhält, mit Aether, so fällt das salzaure Salz, $C_6H_9ON \cdot HCl$, aus. Es kry stallisirt in schönen, weissen, seideglänzenden Blättchen, schmilzt bei 139°, ist in Wasser, Alkohol, Aceton leicht, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff schwer löslich.

0.2028 g Sbst.: 0.3615 g CO_2 , 0.1293 g H_2O . — 0.2417 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 762 mm). — 0.2673 g Sbst.: 0.2436 g AgCl.

$C_6H_9ON \cdot HCl$. Ber. C 48.81, H 6.78, N 9.49, Cl 22.71.
Gef. » 48.62, » 7.14, » 9.73, » 22.53.

Bromwasserstoffsäures Salz, $C_6H_9ON \cdot HBr$.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Bromwasserstoffsäure und vorsichtigem Eindunsten kry stallisirt das bromwasserstoffsäure Salz der Base in kleinen, weissen Nadeln aus. Auch konnte das Salz, in wenig Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, in seideglänzenden, weissen Blättchen erhalten werden. Schmp. 131°.

0.2149 g Sbst.: 0.2971 g CO_2 , 0.1003 g H_2O . — 0.2216 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 762 mm). — 0.2012 g Sbst.: 0.1977 g AgBr.

$C_6H_9ON \cdot HBr$. Ber. C 37.50, H 5.21, N 7.29, Br 41.67.
Gef. » 37.71, » 5.22, » 7.46, » 41.82.

Pikrat, $C_6H_9NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Aus der ätherischen Lösung erhält man es als krystallinisches Pulver. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, gewinnt man das Salz in langen, gelben Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Schmp. 144° .

0.2042 g Sbst.: 0.3176 g CO_2 , 0.0665 g H_2O . — 0.2107 g Sbst.: 30.1 ccm N (16° , 764 mm).

$C_6H_9NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 42.35, H 3.53, N 16.47.
Gef. » 42.43, » 3.65, » 16.83.

Furfurylidene-äthylamin, $C_4H_3O \cdot CH:N \cdot C_2H_5$.

Dieser Körper wurde genau nach den Angaben, die bei der Herstellung von Furfurylidinemethylamin gemacht worden sind, gewonnen. Er ist ein farbloses, höchst unangenehm riechendes Oel, das sich an der Luft bräunt. Der Siedepunkt liegt bei 14 mm Druck zwischen $60-63^{\circ}$. Das Oel ist in Alkohol und Aether löslich, mit Wasser nicht mischbar.

0.1302 g Sbst.: 0.3271 g CO_2 , 0.0893 g H_2O . — 0.2039 g Sbst.: 20.1 ccm N (19° , 766 mm).

$C_4H_3O \cdot CH:N \cdot C_2H_5$. Ber. C 68.29, H 7.32, N 11.38.
Gef. » 68.53, » 7.68, » 11.49.

Aethyl-furfuryl-amin, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$.

Die Base wurde ebenso dargestellt wie Methylfurfurylamin. Sie ist farblos, von aminartigem Geruch und basischen Eigenschaften. Sie siedet bei 21 mm Druck zwischen 49° und 50° .

0.1330 g Sbst.: 0.3269 g CO_2 , 0.1080 g H_2O . — 0.2196 g Sbst.: 21.6 ccm N (16° , 758 mm).

$C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Ber. C 67.20, H 8.80, N 11.20.
Gef. » 67.05, » 9.09, » 11.50.

Salzaures Salz, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot HCl$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der salzauren Base mit Aether, so fällt das salzaure Salz in weissen Täfelchen aus. Es schmilzt bei 120° , ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht, in Aether und Benzol sehr schwer löslich.

0.1976 g Sbst.: 0.3762 g CO_2 , 0.1320 g H_2O . — 0.2134 g Sbst.: 0.1895 g AgCl.

$C_7H_{12}ONCl$. Ber. C 52.01, H 7.43, Cl 21.98.
Gef. » 51.93, » 7.48, » 21.95.

Bromwasserstoffsaures Salz, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot HBr$. Die Base wurde, in absolutem Alkohol gelöst, mit Bromwasserstoffsäure versetzt. Es krystallisierte nach einiger Zeit das bromwasserstoffsaure Salz in kleinen, glänzenden, weissen Nadeln aus. Schmp. 113° .

0.1923 g Sbst.: 0.1747 g AgBr.

$C_7H_{12}ONBr$. Ber. Br 38.83. Gef. Br 38.66.

Pikrat, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in gelben Nadeln. Aus ätherischer Lösung der Base gefällt, ist es ein feines krystallinisches Pulver. Schmp. 111°.

0.1436 g Sbst.: 0.2308 g CO_2 , 0.0568 g H_2O .

$C_{11}H_{11}ON \cdot C_6H_3O(NO_2)_3$. Ber. C 44.07, H 3.93.

Gef. » 43.84, » 4.43.

Den beschriebenen Furfuolverbindungen entsprechend wurden folgende Körper aus dem Cuminol gewonnen.

Cumyliden-methylamin, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot N \cdot CH_3$. Ein wasserhelles Oel von eigenthümlichem Geruch, dessen Siedepunkt bei 14 mm Druck 122° ist. Es bildet mit Wasser eine milchige Emulsion und ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

0.1923 g Sbst.: 0.5773 g CO_2 , 0.1613 g H_2O .

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.99, H 9.32.

Gef. » 81.89, » 9.39.

Methyl-cumyl-amin, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. Die Base ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, stark basisch, siedet unter 23 mm Druck bei 121°.

0.1942 g Sbst.: 0.5750 g CO_2 , 0.1833 g H_2O .

$C_{11}H_{17}N$. Ber. C 80.98, H 10.43.

Gef. » 80.76, » 10.56.

Salzaures Salz, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, HCl. Die Base wurde unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es krystallisierte eine weisse, krystallinische Masse aus, die, aus Wasser umkrystallisiert, dicke, weisse Nadeln bildete. Schmp. 165°. Das Salz ist in Alkohol und Wasser löslich, in Aether unlöslich.

0.1923 g Sbst.: 0.4671 g CO_2 , 0.1549 g H_2O . — 0.2316 g Sbst.: 0.1663 g AgCl.

$C_{11}H_{18}NCl$. Ber. C 66.16, H 9.02, Cl 17.79.

Gef. » 66.26, » 9.02, » 17.76.

Bromwasserstoffsaures Salz, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, HBr. Die Base, mit Bromwasserstoffsäure versetzt, ergab nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser schöne, grosse, weisse Tafeln des bromwasserstoffsauren Salzes vom Schmp. 178°. Das Salz ist in Aether unlöslich.

0.2147 g Sbst.: 0.1634 g AgBr.

$C_{11}H_{18}NBr$. Ber. Br 32.78. Gef. Br 32.39.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Die wässrige Lösung des salzauren Salzes, mit Platinchloridlösung versetzt, ergab einen gelben Niederschlag. Dieser wurde aus Wasser umkrystallisiert. Das Platindoppelsalz fiel in schönen, kleinen, gelben Nadeln aus. Schmp. 193°.

0.2105 g Sbst.: 0.0557 g Pt.

$(C_{11}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.49. Gef. Pt 26.46.

Golddoppelsalz, $(C_{11}H_{17}N \cdot HCl)AuCl_3$. Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch Zusatz von Goldchloridlösung in kleinen, gelben Nadelchen erhalten. Es wurde zur Reinigung einige Male umkristallisiert. Schmp. 141° .

0.1723 g Sbst.: 0.0675 g Au.

$(C_{11}H_{17}N \cdot HCl)AuCl_3$. Ber. Au 39.16. Gef. Au 39.17.

Pikrat, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3, C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Fällt aus ätherischer Lösung in kleinen Nadelchen aus. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, besteht es aus grossen, gelben Nadeln vom Schmp. 137° .

0.1728 g Sbst.: 0.3302 g CO_2 , 0.0786 g H_2O .

$C_{17}H_{20}N_4O_7$. Ber. C 52.04, H 5.10.

Gef. » 52.12, » 5.09.

Cumyliden-äthylamin, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_2H_5$. Ein goldgelbes Öl von ähnlichem Geruch wie die Methylverbindung, das unter 19 mm Druck bei 149° siedet. Es ist in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol löslich.

0.1857 g Sbst.: 0.5590 g CO_2 , 0.1639 g H_2O .

$C_{12}H_{17}N$. Ber. C 82.29, H 9.71.

Gef. » 82.11, » 9.88.

Aethyl-cumyl-amin, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Die Base ist wasserhell, riecht angenehm, hat stark alkalischen Charakter und siedet unter 19 mm Druck bei 132° . Sie ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich.

0.2141 g Sbst.: 0.6379 g CO_2 , 0.2103 g H_2O .

$C_{12}H_{19}N$. Ber. C 81.35, H 10.73.

Gef. » 81.27, » 10.99.

Salzsaurer Salz, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5, HCl$. Kry-stallisirt aus salzsaurer Lösung der Base in silberweissen Täfelchen vom Schmp. 180° . Ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich.

0.1628 g Sbst.: 0.4037 g CO_2 , 0.1377 g H_2O . — 0.2123 g Sbst.: 0.1429 g AgCl.

$C_{12}H_{20}NCl$. Ber. C 67.45, H 9.37, Cl 16.63.

Gef. » 67.64, » 9.47, » 16.64.

Bromwasserstoffsaures Salz, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5, HBr$. Bildet schöne, grosse, weisse Tafeln vom Schmp. 196° . Ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether fast unlöslich.

0.2314 g Sbst.: 0.1681 g AgBr.

$C_{12}H_{20}NBr$. Ber. Br 31.01. Gef. Br 30.91.

Gold-doppelsalz, $(C_{12}H_{19}N \cdot HCl)AuCl_3$. Fällt ölig aus und erstarrt zu kristallinischen Massen. Aus Wasser umkristallisiert, liefert es kleine, gelbgrüne Nadelchen vom Schmp. 131° .

0.1432 g Sbst.: 0.0545 g Au.

$C_{12}H_{20}NCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 38.07. Gef. Au 38.06.

Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{19}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Krystallisiert in rothgelben Täfelchen vom Schmp. 179°.

0.1911 g Sbst.: 0.0489 g Pt.

$(C_{12}H_{20}NCl)_2 PtCl_4$. Ber. Pt 25.52. Gef. Pt 25.59.

Pikrat, $(CH_3)_2 CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5, C_6H_2(NO_3)_3 OH$. Aus ätherischer Lösung gefällt, bildet es gelbe, krystallinische Massen, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmale, gelbe Tafeln liefern. Schmp. 122°.

0.1391 g Sbst.: 0.2708 g CO_2 , 0.0675 g H_2O .

$C_{18}H_{22}N_4O_7$. Ber. C 53.20, H 5.42.

Gef. » 53.10, » 5.43.

63. E. Thorausch: Ueber die Condensation des α' -Phenyl- α -methyl-pyridins mit Aldehyden.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. Januar 1902.)

Das von M. Scholtz¹⁾ synthetisch dargestellte α' -Phenyl- α -methylpyridin gibt als eine in α -Stellung methylirte Pyridinbase Condensationsproducte mit Aldehyden. So hatte Dehnel²⁾ die Einwirkung dieser Base auf Benzaldehyd und Salicylaldehyd untersucht. Ich versuchte, die Base zunächst mit *o*-Nitrobenzaldehyd zu condensiren. Molekulare Mengen von Base und Aldehyd wurden etwa 6 Stunden auf ca. 200° im Bombenofen erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Der Röhreninhalt stellt eine schwarze Schmiere dar, auch ist das ausgetretene Wasser an den Wänden des Rohrs bemerkbar. Das Reactionsproduct wird mit verdünnter, heißer Salzsäure aufgenommen und der unverbrauchte Aldehyd durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Die gelbe Lösung des salzauren Salzes wird alsdann von den noch vorhandenen Schmieren abgegossen, worauf sich beim Erkalten der Lösung das Salz selbst in langen, haarförmigen, gelben Krystallen abscheidet, die schliesslich das ganze Gefäss wie ein dichter Filz erfüllen. Nach dem Kochen mit Thierkohle und ein- bis zwei-maligem Umkrystallisiren wird das Salz in Wasser aufgeschlämmt, durch Natronlauge die Base abgeschieden und mit Aether ausgezogen. Die so erhaltene Base, das²⁾

α' -Phenyl- α -*o*-nitrostilbazol, $C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, stellt, nach dem Abdunsten des Aethers aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert, breite, gelbe Nadeln dar; in heissem Alkohol,

¹⁾ Diese Berichte 28, 1726 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3494 [1900].