

Beim Erkalten krystallisirt 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.

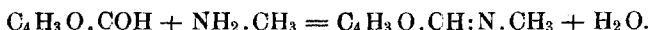
Schmp. 237° (corr.) unter Zersetzung. In Wasser und Aether sehr schwer, in heissem Alkohol leicht löslich.

62. G. Schwabbauer: Einwirkung von Methyl- und Aethylamin 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:



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

50 g Furfurol wurden mit 33-procentiger Methylaminlösung versetzt, und zwar wurden molekulare Gewichtsmengen angewandt. Anfangs entstand Trübung und geringe Erwärmung. Es resultirte 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 Furfurylidenmethylamin 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, $C_4H_3O.CH_2.NH.CH_3$.

Das Furfurylidenmethylamin 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 salzsaure 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 eingeeengte alkoholische Lösung des salzsauren Salzes der Base, die man nach der Reduction erhält, mit Aether, so fällt das salzsaure Salz, $C_6H_9ON.HCl$, aus. Es krystallisirt in schönen, weissen, seidglänzenden 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 $AgCl$.

$C_6H_9ON.HCl$. Ber. C 48.81, H 6.78, N 9.49, Cl 22.71.

Gef. » 48.62, » 7.14, » 9.73, » 22.53.

Bromwasserstoffsäures Salz, $C_6H_9ON.HBr$.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Bromwasserstoffsäure und vorsichtigem Eindunsten krystallisirt das bromwasserstoffsäure Salz der Base in kleinen, weissen Nadeln aus. Auch konnte das Salz, in wenig Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, in seidglänzenden, 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 $AgBr$.

$C_6H_9ON.HBr$. Ber. C 37.50, H 5.21, N 7.29, Br 41.67.

Gef. » 37.71, » 5.22, » 7.46, » 41.82.

Pikrat, $C_6H_5NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Aus der ätherischen Lösung erhält man es als krystallinisches Pulver. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, 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).

$C_6H_5NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 42.35, H 3.53, N 16.47.
Gef. » 42.43, » 3.65, » 16.83.

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

Dieser Körper wurde genau nach den Angaben, die bei der Herstellung von Furfurylidenmethylamin 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°. 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 , 0.1030 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.

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

Versetzt man eine alkoholische Lösung der salzsauren Base mit Aether, so fällt das salzsaure 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.

Bromwasserstoffsäures Salz, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$, HBr. Die Base wurde, in absolutem Alkohol gelöst, mit Bromwasserstoffsäure versetzt. Es krystallisirte nach einiger Zeit das bromwasserstoffsäure 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 krystallisirt 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 .

$C_7H_{11}ON \cdot C_6H_3O(NO_2)_3$. Ber. C 44.07, H 3.93.

Gef. » 43.84, » 4.43.

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

Cumyliden-methylamin, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH_3$. 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.

Salzsaures 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 krystallisirte eine weisse, krystallinische Masse aus, die, aus Wasser umkrystallisirt, 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.

Bromwasserstoffsäures 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 bromwasserstoffsäuren 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 salzsauren Salzes, mit Platinchloridlösung versetzt, ergab einen gelben Niederschlag. Dieser wurde aus Wasser umkrystallisirt. 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, $(C_{11}H_{17}N.HCl)AuCl_3$. Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch Zusatz von Goldchloridlösung in kleinen, gelben Nadelchen erhalten. Es wurde zur Reinigung einige Male umkrystallisirt. Schmp. 141° .

0.1723 g Sbst.: 0.0675 g Au.

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

Pikrat, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.CH_3$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Fällt aus ätherischer Lösung in kleinen Nadelchen aus. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, 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, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:N.C_2H_5$. Ein goldgelbes Oel 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, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_5$. 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.

Salzsaures Salz, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_5$, HCl. Krystallisirt aus salzsaurer Lösung der Base in silberweissen Tafelchen 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.

Bromwasserstoffsäures Salz, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_5$, 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.

Golddoppelsalz, $(C_{12}H_{19}N.HCl)AuCl_3$. Fällt ölig aus und erstarrt zu krystallinischen Massen. Aus Wasser umkrystallisirt, liefert es kleine, gelbgrüne Nadelchen vom Schmp. 131° .

0.1432 g Sbst.: 0.0545 g Au.

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

Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Krystallisirt in rothgelben Täfelchen vom Schmp. 179°.

0.1911 g Sbst.: 0.0489 g Pt.

$(C_{12}H_{20}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 25.52. Gef. Pt 25.59.

Pikrat, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.NH.C_2H_5.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Aus ätherischer Lösung gefällt, bildet es gelbe, krystallinische Massen, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, 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. Thoraus: 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 giebt als eine in α -Stellung methylierte 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 salzsauren Salzes wird alsdann von den noch vorhandenen Schmierern 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, das³⁾

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

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