

Von den bereits bekannten Pentadecylsäuren von Bouis, Krafft und Thörner ist, unter der allerdings noch unerwiesenen Voraussetzung, dass alle diese Säuren rein waren und die Schmelzpunkte, welche bei resp.  $51^{\circ}$ ,  $55^{\circ}$  und  $69-70^{\circ}$  angegeben werden, richtig sind, die unsrige verschieden. Bei einer Druckverminderung auf 100 mm begann unsere Säure zwar wie die von Krafft bei  $257^{\circ}$  zu siedend, doch stieg der Siedepunkt während der Destillation nicht unbeträchtlich, so dass wir den genauen Siedepunkt noch nicht anzugeben vermögen.

Durch erneute Oxydation mit Chromsäure lässt sich unsere Pentadecylsäure noch weiter spalten, und beabsichtigen wir daher gelegentlich, diese Versuche fortzusetzen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

## 205. Friedrich Mayer: Ueber die Reductionsproducte des Trinitro- $\psi$ -cumols.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Februar von Hrn. Liebermann.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich in diesen Berichten mitgetheilt, dass bei der Reduction von Trinitro- $\psi$ -cumol durch Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung bei Siedetemperatur an Stelle des von Fittig und Laubinger<sup>2)</sup> beobachteten Nitro- $\psi$ -cumidins eine wohlcharakterisirte schwefelhaltige Säure entsteht, welcher die Zusammensetzung  $C_9H_{12}N_2SO_5$  zukommt, deren Constitution jedoch noch zu ermitteln blieb. Diese Untersuchung habe ich fortgeführt und erlaube mir, in Folgendem über dieselbe zu berichten.

Die Hoffnung, durch das Studium der Salze zu einem genügenden Aufschluss über die Natur der Säure zu gelangen schlug insofern fehl, als die sehr leichtlöslichen, gelb gefärbten Salze der Alkalien und alkalischen Erden nur durch Eindampfen und dann als krümelige oder undeutlich krystallinische Massen erhalten werden konnten, die daher keine besondere Garantie für ihre Reinheit boten. Das Natriumsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N_2SO_5 \cdot Na$
Na	7.10	8.15 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2312.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 151, 157.

## Das Baryumsalz:

	Gefunden		Ber. für $(C_9H_{11}N_2SO_5)_2Ba$
	I.	II.	
Ba	21.23	21.91	20.80 pCt.
	Gefunden		Ber. für $(C_9H_{11}N_2SO_5)_2Ca$
Ca	6.76		
			7.17 pCt.

Auch die Metallsalzniederschläge, welche aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes mit Lösungen von Blei, Kupfer, Eisen u. s. w. gefällt wurden, verriethen sich schon durch ihr Aussehen als nicht einheitliche Körper. Ein Aether der Säure konnte nicht erhalten werden.

Eine Charakterisirung der Säure  $C_9H_{12}N_2SO_5$  als Carbonsäure oder Mercaptan gelang nicht, z. B. lieferte sie weder mit Bleisalzen noch mit Quecksilberoxyd die für die Mercaptane charakteristischen Verbindungen oder zeigte irgend welche Analogie mit dem von Willgerodt<sup>1)</sup> beschriebenen Dinitrothiophenol.

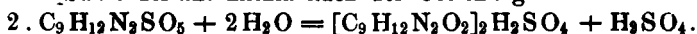
Die Natur der Säure gelang es indessen vermittelst ihrer Spaltungen festzustellen.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure unverändert auf, erwärmt man aber diese Lösung einige Zeit auf  $140 - 150^\circ$ , so wird die organische Säure zerlegt und liefert neben geringen Mengen harziger Producte in beträchtlicher Menge das Sulfat einer Base, welche sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem von Fittig und Laubinger beschriebenen Nitro- $\psi$ -cumidin erwies. Nitro- $\psi$ -cumidin bildet also eins der Spaltungsproducte der Säure  $C_9H_{12}N_2SO_5$ . Um zu entscheiden, in welcher Form sich der Schwefel aus der Säure  $C_9H_{12}N_2SO_5$  abspaltete, wurde die Zerlegung darauf mit concentrirter Salzsäure vorgenommen. Bei Siedetemperatur im offenen Gefäß fand keine Einwirkung statt, aber nach zweistündigem Erhitzen im Rohr auf  $180^\circ$  war die Säure quantitativ in das schwerlösliche Nitro- $\psi$ -cumidinsulfat und Schwefelsäure gespalten. Bei Anwendung sehr verdünnter Salzsäure fand schon bei mehrstündigem Kochen im offenen Gefäß eine allerdings weit langsamere und unvollständige Zersetzung in demselben Sinne statt. Bemerkenswerth ist, dass dieselbe Spaltung auch schon durch reines Wasser bei  $180^\circ$  und zwar vollständig stattfindet. Immer scheidet sich der gesammte Schwefel der Säure in Form von Schwefelsäure ab. Das erhaltene Nitro- $\psi$ -cumidinsulfat sowie das durch Versetzen desselben mit Ammoniak gewonnene Nitro- $\psi$ -cumidin wurden analysirt. Letzteres ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2$
C	60.50	60.00 pCt.
H	6.82	6.67 „

<sup>1)</sup> Berichte der Freiburger Naturforscher-Gesellschaft VIII, 285 oder auch diese Berichte XVIII, 352.

Die Säure zerfällt mithin nach der Gleichung:

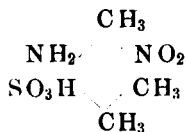


Die Reaction verläuft so glatt, dass der beste Weg für die Gewinnung des Nitro- $\psi$ -cumidins der Durchgang durch die schwefelhaltige Säure ist. Es ist selbstredend, dass man zu letzterem Zweck sogleich das bei der Reduction des Trinitro- $\psi$ -cumidins entstehende Ammoniumsalz verwendet.

Aus diesen Reactionen ergibt sich, dass die Säure  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_5$  als Nitro- $\psi$ -Cumidinsulfonsäure zu bezeichnen ist. Um diese Natur der Säure weiter zu beweisen, erschien es wichtig, sie synthetisch aus Nitro- $\psi$ -Cumidin und Schwefelsäure zu erzeugen. Die Behandlung dieser Base mit rauchender Schwefelsäure ergab ein negatives Resultat. Dagegen gelang es, nach dem von Limpricht<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren durch vierstündiges Erhitzen des Nitro- $\psi$ -Cumidinsulfats mit Schwefelsäuremonochlorhydrin auf 165° eine Sulfonsäure zu erhalten. Diese erwies sich mit der in Rede stehenden Säure in jeder Hinsicht als identisch. Die Identität beider Säuren wurde durch ihr sehr charakteristisches Aussehen, ihre geringe Löslichkeit in siedendem Wasser, die Fällung durch Salzsäure aus dieser Lösung in farblosen Krystallblättchen, die Fällbarkeit aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser, die Spaltung durch Wasser bei 180°, endlich den Zersetzungspunkt (240—260°) beim trocknen Erhitzen erwiesen. Die Analyse der synthetisch dargestellten Verbindung ergab die geforderten Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_5$
C	41.96	41.54 pCt.
H	4.94	4.61 „

Die leichte Abspaltung des Schwefels in Form von Schwefelsäure aus der Nitro- $\psi$ -Cumidinsulfonsäure schon durch längeres Kochen mit ganz verdünnter Salzsäure oder durch Erhitzen mit Wasser auf 180° lässt es nun zweifelhaft erscheinen, ob diese Verbindung als eigentliche Sulfonsäure ungesehen werden kann. Allerdings ist es ja möglich, dass in dem bezüglich aller Wasserstoffe substituirten Benzolkerne



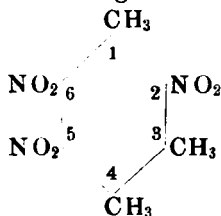
die Sulfurylgruppe wesentlich lockerer als gewöhnlich gebunden ist; immerhin ist es aber auch denkbar, dass die Sulfurylgruppe gar nicht im Benzolkerne, sondern in der Amidogruppe steht, sodass hier eine Nitro- $\psi$ -Cumidinsulfaminsäure,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H})$ , oder ein Glied jener eigenthümlichen Gruppe von Verbindungen vor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2172.

läge, welche vor längerer Zeit zuerst von Piria<sup>1)</sup> und Hilkenkamp<sup>2)</sup> und neuerdings von Spiegel<sup>3)</sup> und Forsberg<sup>4)</sup> aufgedeckt worden ist und auf deren anorganische Analoge die schönen Untersuchungen von Raschig<sup>5)</sup> kürzlich von Neuem die Aufmerksamkeit gelenkt haben. Die Synthese aus Nitro- $\psi$ -Cumidin und Schwefelsäuremonochlorhydrin gestattet beide Formulierungen. Die Versuche, diese Frage zu entscheiden, habe ich bisher nicht beendet. In dieser Hinsicht wurde zunächst die Kalischmelze zu verwerthen gesucht, und es ist bemerkenswerth, dass hierbei der Schwefel wie bei den übrigen Sulfonsäuren sich als schweflige Säure abspaltete; ausschlaggebend gestaltete sich dieser Versuch jedoch deshalb nicht, weil die Schmelze unter Abspaltung von Ammoniak ein zur Zeit nicht fassbares Product lieferte. — Ebenso resultatlos verlief ein Versuch, welcher darauf ausging, durch Entfernung der Amidogruppe mittelst Diazotirung zu entscheiden, ob mit der Amidogruppe zugleich auch der Schwefelsäurerest abgespalten würde, wie es für eine Sulfaminsäure der Fall sein müsste, oder der Sulfurylrest in der Verbindung erhalten bliebe, wie es einer eigentlichen Sulfonsäure entsprechen würde. Auch hier konnte das Reactionsproduct bisher nicht in brauchbarer Form erlangt werden; doch werde ich die Versuche demnächst weiter fortsetzen.

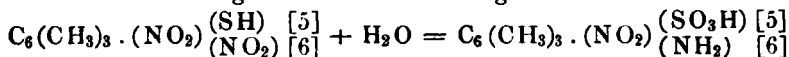
Dieser Punkt muss also weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Es bleibt nun noch übrig, die Entstehungsweise einer Nitro- $\psi$ -Cumidinsulfonsäure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Trinitro- $\psi$ -Cumol



zu erklären.

Höchst wahrscheinlich beruht der Vorgang darauf, dass zuerst die Nitrogruppe in 5 reducirt und durch den Schwefelwasserstoffrest SH ersetzt wird, dieser aber sofort von der zu ihm in Orthostellung befindlichen Nitrogruppe (in 6) zu Sulfuryl oxydirt wird, während sie selbst in Amid übergeht nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 78, 31.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 95, 86.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1479.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 107.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XX, 584.

Auch bei der Auffassung der Verbindung als Sulfaminsäure würde sich die Bildung in ganz ähnlicher Weise erklären lassen. Eine von der Nitrogruppe bei deren Reduction durch Schwefelwasserstoff bewirkte weitergehende Oxydation des Schwefels ist übrigens schon mehrfach beobachtet worden. So haben Arppe<sup>1)</sup> bei der Behandlung von Dinitrobenzol, Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> bei der von Dinitrotoluol mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung die Entstehung von Ammoniumhyposulfit nachgewiesen.

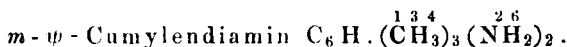
Zur weiteren Kenntniss der Nitro- $\psi$ -Cumidinsulfonsäure wurde noch eine Acetylverbindung derselben dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Säure mit ihrem 10—15fachen Gewicht Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht. Nach dem Verjagen des überschüssigen Essigsäureanhydrids wurde der Rückstand mit Wasser ausgezogen, mit Thierkohle gekocht und das Filtrat zur Trockne verdampft. Die so erhaltene

Acet-Nitro- $\psi$ -Cumidinsulfonsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Durch Versetzen einer concentrirten alkoholischen Lösung mit absolutem Aether erhält man den Körper als weissen amorphen Niederschlag, der bis ca. 230° unter Zersetzung schmilzt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N_2SO_5 \cdot C_2H_3O$
C	44.01	43.71 pCt.
H	5.33	4.63 „

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100—110° spaltet sich die Acetylgruppe ab, und auf Zusatz von Wasser fällt die Nitro- $\psi$ -Cumidinsulfonsäure in ihren charakteristischen weissen Krystallblättchen aus. Bei stärkerem Erhitzen auf 140—150° geht die Zersetzung bis zur Bildung von Nitro- $\psi$ -Cumidin.

Die oben in der Nitro- $\psi$ -Cumidinsulfonsäure und dem Nitro- $\psi$ -Cumidin angenommenen Stellungen der Nitro- zur Amidgruppe wie 2:6 sind bisher nicht mit Sicherheit bekannt gewesen. Die Ermittlung derselben ist mir dadurch geglückt, dass es mir gelang, erstlich in dem aus dem Nitro- $\psi$ -Cumidin durch Reduction entstehenden  $\psi$ -Cumylendiamin  $C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2$  die Stellung der beiden Amidogruppen zu einander festzustellen und ferner das durch Eliminirung der Amidogruppe aus dem Nitro- $\psi$ -Cumidin entstehende Nitro- $\psi$ -Cumol bezüglich seiner Stellung aufzuklären.



Zur Darstellung des Diamins wurde Nitro- $\psi$ -Cumidin mit Zinn und Salzsäure reducirt. Beim Eindampfen der mit Schwefelwasser-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 96, 113.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 14.

stoffentzintten Lösung schied sich das salzsaure Salz in weissen Krystallblättchen ab. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wurde die Base durch starke Kalilauge krystallinisch gefällt. Sie löst sich mit Leichtigkeit in Benzol und scheidet sich daraus auf Zusatz von Ligroin in derben, centimeterlangen Nadeln ab. Sie schmilzt bei  $84^{\circ}$  (das von Edler)<sup>1)</sup> erhaltene *o*- $\psi$ -Cumylendiamin bei  $90^{\circ}$ ) und ergab

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{14}N_2$
N	18.28	18.67 pCt.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Diamins sofort, in der des salzsauren Salzes nach einiger Zeit eine intensiv dunkelrothe Färbung. Die Meta-Stellung der beiden Amidogruppen ergab sich mittelst der bekannten Farbenreactionen. Schon in äusserst verdünnter Lösung von Natriumnitrit erzeugt das salzsaure Salz dieser Base eine tiefe Gelbfärbung, durch Vermischen der concentrirten Lösungen entsteht ein brauner Niederschlag. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des  $\psi$ -Cumylendiamins gegen Diazoverbindungen, worin es vollkommen den bekannten *m*-Diaminen entspricht. In einer Lösung des salzsauren Salzes fällt nämlich Diazobenzolsulfosäure sofort das zugehörige Chrysoidin. Ebenso verhält sich das Diamin dem salzsauren Nitrosodimethylanilin gegenüber als *m*-Diamin. Mit diesem giebt das essigsäure Salz der Base beim Erwärmen einen prachtvollen, dem Witt'schen Toluylenroth in seinen so charakteristischen Eigenschaften vollständig analogen Farbstoff.

Dasselbe *m*- $\psi$ -Cumylendiamin entsteht auch direct bei der Reduction der Nitro- $\psi$ -Cumidinsulfosäure mit Zinn und Salzsäure, indem hierbei die Sulfurylgruppe sich abspaltet. Einmal wurde jedoch bei der Reduction der Sulfosäure ein noch schwefelhaltiger Körper gewonnen, welcher aber später nicht wiedererlangt werden konnte.

Cumidin,  $C_6H_2(CH_2)_3(NH_2)$ . Zum Zwecke der Eliminirung der Amidogruppe aus dem Nitro- $\psi$ -Cumidin wurde die alkoholische Lösung des letzteren mit 2 Molekülen Schwefelsäure und Aethylnitrit, das nach der von O. N. Witt<sup>2)</sup> beschriebenen Methode dargestellt war, behandelt. Die resultirende Flüssigkeit wurde nach Verjagung des meisten Alkohols in Wasser gegossen. Es schied sich ein schweres, gelbes Oel aus, das mit Aether extrahirt wurde. Diese Lösung wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb die Nitroverbindung als gelbes Oel. Dasselbe erstarrte in einer Kältemischung zu einer gelben Krystallmasse, welche nach dem Absaugen auf Porzellan bei  $30^{\circ}$  schmolz. Dies Nitrocumol wurde nach dem Verfahren von Anschütz<sup>3)</sup> mit Zinnchlorür reducirt. Das Reactions-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 629.

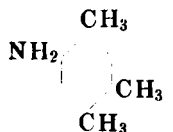
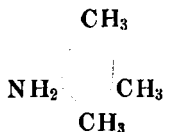
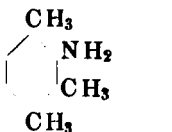
<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 915.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2161.

product bildete ein flüssiges  $\psi$ -Cumidin, das bei  $-15^{\circ}$  noch nicht erstarrte und bei  $236^{\circ}$  (uncorr.) siedete. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig ging es in eine bei  $186^{\circ}$  schmelzende Acetylverbindung über, deren Analyse ergab:

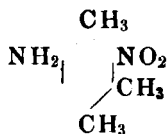
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}N \cdot C_2H_3O$
C	73.87	74.43 pCt.
H	8.24	8.52 „

Ein Vergleich mit den beiden bekannten  $\psi$ -Cumidinen  $C_6H_2(\overset{1}{CH_3})_3^4$ . ( $NH_2$ )<sup>6</sup> und  $C_6H_2 \cdot (\overset{1}{CH_3})_3^4 \cdot (NH_2)$ <sup>5</sup> zeigt, dass das auf obigem Wege erhaltene  $\psi$ -Cumidin von denselben verschieden und daher das dritte allein noch vom  $\psi$ -Cumol ableitbare  $\psi$ -Cumidin  $C_6H_2 \cdot (\overset{1}{CH_3})_3^4$ . ( $NH_2$ )<sup>2</sup> ist.

		
Gew.: $\psi$ -Cumidin, Schmp. $62^{\circ}$ Acetylverb. Schmp. $161^{\circ}$	Edler's <sup>1)</sup> $\psi$ -Cumidin, Schmp. $36^{\circ}$	Flüssiges $\psi$ -Cumidin, Siedep. $236^{\circ}$ Acetylverb. Schmp. $186^{\circ}$

Das so erhaltene flüssige  $\psi$ -Cumidin ist höchst wahrscheinlich identisch mit dem von Noetting und Forel <sup>2)</sup> durch weitere Kernmethylierung von *v-o*-Xylidin  $C_6H_3(\overset{2}{CH_3})_2^3 \cdot (NH_2)$ <sup>1</sup> erhaltene Cumidin, dessen Constitution bisher bezüglich der eingeführten Methylgruppe noch unbekannt war. Für ihr Cumidin geben nämlich Noetting und Forel an, dass es bei  $240^{\circ}$  siede und seine Acetylverbindung über  $180^{\circ}$  schmelze.

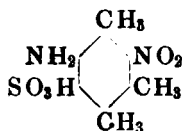
Durch die Untersuchung des aus dem Nitro- $\psi$ -Cumidin erhaltenen  $\psi$ -Cumylendiamins und des neuen  $\psi$ -Cumidins ist die Constitution des Nitro- $\psi$ -Cumidins als



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 629.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2680.

und der Nitro- $\psi$ -Cumidinsulfonsäure, vorausgesetzt dass dieselbe eine wahre Sulfosäure ist, als



bewiesen.

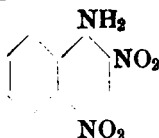
Organ. Laborat. der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

## 206. Carl Urban: Ueber $m$ -( $\alpha\beta'$ )-Naphtylendiamin.

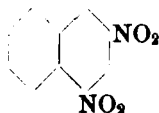
(Eingegangen am 29. März.)

Das von Liebermann und Hammerschlag<sup>1)</sup> dargestellte Dinitronaphtylamin enthält, wie diese Chemiker nachwiesen, alle drei Substituenten in einem Kern, die Amido- und eine der Nitrogruppen in  $\alpha$ -, die andere Nitrogruppe in einer der  $\beta$ -Stellungen.

Worms<sup>2)</sup> hat später durch eine im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung gezeigt, dass die letztere  $\beta$ -Stellung die der Amidogruppe benachbarte und demnach die ausführliche Formel des Dinitronaphtylamins folgende ist:



Das von Liebermann und Hammerschlag aus diesem Nitronaphtylamin durch Diazotirung erhaltene Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 144°) sollte demnach die beiden Nitrogruppen in der Meta-stellung enthalten:



Um diese Schlussfolgerung experimentell zu beweisen, habe ich das fragliche Dinitronaphtalin auf dem von Liebermann und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 272.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1813.