

umkrystallisirt wurden. Sie besaßen den Schmelzpunkt 185°. In verdünnten Säuren löste sich der Körper auf, Alkalien fällten ihn wieder aus.

0.0658 g gaben 7.3 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 721 mm Druck.

0.0885 g gaben 9.8 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 721 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
N	11.94	11.76	11.87 pCt.

Somit ist der bei 185° schmelzende Körper Diacetyl-*m*-Amido-anisamin.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

506. Heinrich Goldschmidt und August Gessner: Ueber das Cumylamin.

[Eingegangen am 3. August.]

Rossi¹⁾ erhielt durch Erhitzen von Cumenylchlorid mit alkoholischem Ammoniak das Cumylamin $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C_3H_7 \\ CH_2 \end{smallmatrix} . NH_2$ ⁽¹⁾/₍₄₎ gleichzeitig mit Dicumylamin und Tricumylamin. Später hat Czumpelik²⁾ diese Base aus Thiocuminamid, $C_3H_7 . C_6H_4 . CS . NH_2$, durch Reduction mit Zink und Salzsäure dargestellt. Eine weitere Untersuchung der Base rührt von Raab³⁾ her, die eine Reihe von Derivaten derselben kennen lehrte. Raab ging vom Cumenylchlorid, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2Cl$, aus. Dieses verwandelte er in das Cumenylisocyanat, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NCO$. Durch Destillation desselben, sowie des Cumenylharnstoffs, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NH . CONH_2$, mit Kali erhielt er das freie Cumylamin, das zur Darstellung weiterer Derivate diente. Ueber die Eigenschaften des Cumylamins findet sich in der Literatur die Angabe, dass es ein in Wasser fast unlösliches Oel ist, welches bei 280° unter theilweiser Zersetzung siedet.

Wir haben das Cumylamin einer neuerlichen Untersuchung unterworfen. Es gelang uns leicht, dasselbe in grösseren Quantitäten darzustellen, indem wir das von Westenberger⁴⁾ beschriebene Cuminaldoxim, $C_3H_7 . C_6H_4 . CHNOH$, mit 2½ procentigem Natriumamalgam und Essigsäure reducirten. Die Reduction wurde in alkoholischer

¹⁾ Ann. Suppl. 1, 141.

²⁾ Diese Berichte II, 185.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1848; diese Berichte X, 52.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 2994.

Lösung bei 40—50° vorgenommen und lieferte sehr gute Ausbeuten. Auf 5 g Cuminaldoxid verwandten wir 150 g Natriumamalgam und 12 g Eisessig. Nach Vollendung der Reduction wurde mit Wasser verdünnt, vom Quecksilber abgossen und mit Aether ausgezogen. So wurden kleine Mengen des Aldoxims zurückgewonnen. Dann wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Mit dem Wasser destillirt ein Oel von basischem Geruch. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und eingedampft.

Zur Isolirung der freien Base wurde die concentrirte Flüssigkeit alkalisch gemacht und zweimal mit Aether extrahirt. Die ätherischen Lösungen wurden mit festem Aetzkali getrocknet, worauf der Aether vertrieben wurde. Das zurückbleibende Oel wurde der zweimaligen Destillation unterworfen. Es zeigte sich, dass das Cumylamin $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 225—227° (Barometerstand 724 mm) ist. Die ältere Angabe über den Siedepunkt ist demnach unrichtig. Das Cumylamin besitzt basischen Geruch und ist in Wasser fast unlöslich, wodurch es sich von den niederen Homologen wesentlich unterscheidet. Beim Stehen an der Luft zieht es rasch Kohlensäure an und erstarrt zu einer festen Masse, die wohl cumenylcarbaminsaures Cumylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{13}$, ist.

Das salzsaure Cumylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl}$, stellt aus Wasser umkrystallisirt glänzende, farblose Blättchen vor. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

0.2229 g gaben 0.1731 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
Cl	19.21	19.14 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$, fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid als hellgelber, in kaltem und heissem Wasser fast unlöslicher Niederschlag aus.

0.1223 g gaben beim Glühen 0.0334 g Platin.

	Gefunden	Berechnet
Pt	27.31	27.48 pCt.

Um die Identität unseres Cumylamins mit dem aus Cumenylchlorid bereiteten nachzuweisen, stellten wir uns einige der von Raab beschriebenen Derivate dar.

Cumenylharnstoff, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Raab bereitete diese Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf Cumenylisocyanat. Er beschreibt sie als in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 133° krystallisirend. Wir gingen vom salzsauren Cumylamin aus, das wir in Wasser lösten und mit der Lösung der äquivalenten Menge von Kaliumisocyanat erwärmten. Bald schied sich ein weisser

Niederschlag aus, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. So wurden feine, weisse Nadeln gewonnen, die den Schmelzpunkt 135° zeigten. Der Analyse zufolge war der Körper Cumenylharnstoff.

0.1303 g gaben 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei 26° und 722.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	14.70	14.58 pCt.

Phenylcumenylharnstoff, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$

wurde von Raab aus Cumenylisocyanat und Anilin in Form von feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 146° erhalten. Wir bereiteten die Verbindung, indem wir zur ätherischen Lösung von Cumylamin die äquivalente Menge von Phenylisocyanat, ebenfalls in Aether gelöst, hinzufügten. Die Reaction erfolgte momentan unter Erwärmung und Ausscheidung eines weissen, krystallinischen Körpers. Zur Reinigung wurde der Niederschlag aus heissem Benzol umkrystallisirt. So wurden feine, weisse, verfilzte Nadeln erhalten, die bei 143.5° schmolzen und die Zusammensetzung des Phenylcumenylharnstoffs besaßen.

0.1409 g gaben 14.1 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 724.5 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet
N	10.60	10.45 pCt.

Dicumenylthioharnstoff, $(\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH})_2\text{CS}$. Diese Verbindung war von Raab durch Einwirkung von Cumylamin auf Cumenylsenföhl, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCS}$, erhalten worden, sowie auch durch Kochen des Additionsproductes von Cumylamin und Schwefelkohlenstoff mit Alkohol. Es krystallisirt nach seiner Angabe in weissen atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 128° . Wir gingen ebenfalls vom Additionsproduct von Cumylamin und Schwefelkohlenstoff aus. Die Umwandlung in Dicumenylthioharnstoff geht rascher vor sich, wenn man statt mit reinem Alkohol mit Alkohol, dem etwas Kali zugesetzt ist, kocht. Die alkoholische Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und der ausgeschiedene Niederschlag aus heissem Benzol umkrystallisirt. So wurden glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt $127-128^{\circ}$ erhalten, die der Analyse zufolge Dicumenylthioharnstoff waren.

0.1222 g gaben 0.0813 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
S	9.15	9.41 pCt.

Durch diese Versuche war die Identität des aus Cuminaldoxid bereiteten Cumylamins mit dem aus Cumenylchlorid dargestellten nachgewiesen.

Wir haben noch die folgenden Derivate des Cumylamins dargestellt:

Acetylcumylamin, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. Cumylamin reagirt lebhaft mit Essigsäureanhydrid. Die Reactions-

mischung wurde mit Wasser versetzt und eingedampft. Es hinterblieb ein Oel, das mit der Zeit zu einer strahlighkrystallinischen Masse erstarrte. Der Körper wurde aus heissem Lignoïn, worin er ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. So wurden perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 65° erhalten, die der reine Acetylkörper waren.

0.2119 g gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 722.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	7.71	7.33 pCt.

Das Acetylcumylamin ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in heissem Wasser und heissem Lignoïn schwer löslich, in kaltem Lignoïn fast unlöslich.

Cumenylthioharnstoff, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$, wurde durch Eindampfen der wässerigen Lösung von salzsaurem Cumylamin mit der Lösung der äquivalenten Menge Rhodanammonium bereitet. Dem Verdampfungsrückstand wurde der Harnstoff durch Extraction mit heissem Benzol entzogen. Zur Reinigung wurde der so erhaltene Körper nochmals aus Benzol umkrystallisirt. Er bildete farblose Blättchen, die bei 100° zu sintern begannen und bei 110° geschmolzen waren.

0.1220 g gaben 15.3 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 724 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	13.30	13.46 pCt.

Der Cumenylthioharnstoff ist in kaltem Wasser leicht löslich.

Phenylcumenylthioharnstoff, $\text{CS} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$

wurde durch Vereinigung der ätherischen Lösungen äquivalenter Mengen von Cumylamin und Phenylsenföls bereitet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine ölige Masse, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde sie in wenig heissem Benzol gelöst und die Lösung in Lignoïn gegossen. Hierbei schied sich ein schneeweisser, aus mikroskopischen Täfelchen bestehender Niederschlag aus. Der Körper begann bei 96° zu sintern und schmolz vollständig bei 106° . Er war in Alkohol und Benzol leicht, in heissem Wasser und heissem Lignoïn weniger löslich.

0.1417 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 723.5 mm Druck und 25.3° .

	Gefunden	Berechnet
N	10.01	9.86 pCt.

Die Untersuchung über Cumylamin wird fortgesetzt.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.