

durch eine Drehung der einen Hälfte der Formel um 180° ebenso gut auf zwei fünfgliedrige zurückführen lässt:



Es wird hierdurch der zehngliedrige Ring natürlich nicht beseitigt, aber die Winkel erhalten die fünfgliedrigen Ringen entsprechende Grösse, was mit den bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Ringschliessung besser im Einklang zu stehen scheint, als die Annahme des durch die obige Formel dargestellten zehngliedrigen Ringes.

Gleichzeitig mit der vorliegenden Arbeit untersuchte ich die Einwirkung von Ammoniak auf *m*- und *p*-Xylylenbromid. In beiden Fällen war das Product der Reaction ein amorpher, gelber, bromhaltiger, aber stickstoffreier Körper. Derselbe entstand schon bei einstündigem Erhitzen auf 100° , während längere Einwirkung und Erhöhung der Temperatur keine Aenderung der Reaction herbeiführte. Der Körper war in allen angewandten Lösungsmitteln unlöslich. Mehrere Analysen der durch wiederholtes Auswaschen mit Säuren und Alkohol gereinigten Substanz gaben keine übereinstimmenden Resultate, es scheint daher, dass der Körper überhaupt keine bestimmt charakterisirte Verbindung darstellt, sondern lediglich als ein Product der Verharzung anzusehen ist.

383. H. Krömer: Ueber käufliches Pseudocumidin und die Reductionsproducte seiner Cyanüre.

(Eingegangen am 16. Juli.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

Nachdem schon Kröber¹⁾ die Reductionsproducte des Ortho- und Paratolunitrils, Hinrichsen²⁾ die des Metaxylonitrils zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht hatten, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Ladenburg dieselbe auf das im Handel vorkommende Pseudocumidin ausgedehnt.

Ich bezog das letztere zu wiederholten Malen von Dr. König & Co. in Leipzig, wobei ich bemerken muss, dass nur die erste Sendung von ca. 200 g den Schmelzpunkt 63° zeigte, die anderen dagegen, sowie

¹⁾ Inaug.-Diss., Kiel 1890.

²⁾ Inaug.-Diss., Kiel 1889.

ein Präparat von Dr. Bender und Dr. Hobein in München 3—5° höher schmolzen. Dieser Verschiedenheit in den Schmelzpunkten entsprachen auch die Ergebnisse, welche ich bei der Ueberführung dieser Präparate in ihre Cyanüre und der Reduction derselben erzielte.

Während das schon erwähnte, bei 63° schmelzende Präparat bei der Behandlung nach der Sandmeyer'schen Methode ein Cyanür lieferte, das schon beim Uebertreiben aus der Reactionsflüssigkeit mit Wasserdämpfen im Kühler krystallinisch erstarrte und nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den von Haller¹⁾ für reines Durylonitril angegebenen Schmelzpunkt 57—58° zeigte, erhielt ich, als ich die höher schmelzenden Präparate ganz derselben Behandlung unterwarf, immer ein starken Phenolgeruch zeigendes Oel, das selbst nach längerem Stehen bei niederer Temperatur nicht zur Krystallisation zu bringen war. Aus diesem musste das Nitril erst auf folgende Weise isolirt werden.

Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung wiederholt mit Natron, dann mit verdünnter Schwefelsäure und endlich mit Wasser durchgeschüttelt, über Chorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein gelblichgefärbtes Oel, das von selbst theilweise krystallinisch erstarrte. Dasselbe siedete, der Destillation unterworfen, in seinem Haupttheile bei 235—240°; der innerhalb dieser Grenzen übergehende Antheil erstarrte in der Vorlage zu einem farblosen Krystallbrei, der selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den constanten Schmelzpunkt 56° zeigte und zu weiteren Untersuchungen benutzt wurde, da eine Stickstoffbestimmung seine Reinheit erwies.

0.0965 g exsiccatortrockene Substanz gaben 8.4 ccm Stickstoff unter 751.5 mm bei 20° C.

Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)_3CN$
N 9.88	9.66 pCt.

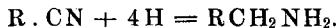
Bevor ich zu den Resultaten, die ich bei der Reduction der erhaltenen Nitrile erzielt habe, übergehe, will ich bemerken, dass sich das Nebenproduct, welches das zweite Nitril in so erheblichem Maasse verunreinigte, durch Geruch, Aussehen, Schmelzpunkt — derselbe lag bei 68—69° — und Analyse als Mesitylol erwies.

0.1563 g exsiccatortrockene Substanz gaben 0.4551 g Kohlensäure und 0.1278 g Wasser.

Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}O$
C 79.4	79.41 pCt.
H 9.08	8.82 »

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 93.

Die Cyanide unterwarf ich der Reduction nach der bekannten Ladenburg'schen Methode mit Natrium und absolutem Alkohol, wobei nach folgender Gleichung 4 H aufgenommen wurden:



Solcher Basen erhielt ich zwei Isomere, die ich Cumobenzylamin und Hemimellibenzylamin nennen will. Erstere entstand ausschliesslich aus dem bei 63° schmelzenden Cumidin, während das andere in weit überwiegender Masse Hemimellibenzylamin lieferte.

Das Cumobenzylamin wurde auf folgende Weise isolirt: Nach Beendigung der Reduction wurde das Natriumäthylat mit Wasser zersetzt, die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der Alkohol vollständig abdestillirt, dann mit Natronlauge übersättigt und die Base mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei sie schon im Kühler fast vollständig erstarrte. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, zeigte sie den Schmelzpunkt 64.5° . Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0.2100 g exsiccatortrockene Substanz gaben 0.6225 g Kohlensäure und 0.1844 g Wasser.
- II. 0.2044 g exsiccatortrockene Substanz gaben 0.6004 g Kohlensäure und 0.1840 g Wasser.
- III. 0.1323 g exsiccatortrockene Substanz gaben 0.3900 g Kohlensäure und 0.1226 g Wasser.
- IV. 0.1690 g exsiccatortrockene Substanz gaben 13.9 ccm Stickstoff unter 746.3 mm bei 18° .

	Gefunden				Ber. für $C_{10}H_{15}N$
	I.	II.	III.	IV.	
C	80.84	80.10	80.39	—	80.53 pCt.
H	9.75	10.00	10.29	—	10.06 »
N	—	—	—	9.36	9.39 »

Die Base krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, spröden, anscheinend prismatischen, schilfartig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 64.5° ; sie ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem schwer, in Alkohol, Chloroform leichter löslich; sie bildet leicht Salze, welche mittlere Löslichkeit besitzen und wenig charakteristisch sind. Ich habe von diesen folgende dargestellt:

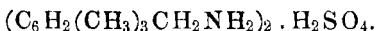
Das salzaure Salz krystallisiert in derben, nur zum Theil gut ausgebildeten kurzen Prismen und Nadeln; in kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich; es schmilzt bei $240-242^{\circ}$ unter vollständiger Zersetzung, nachdem es sich schon bei ungefähr 180° zu schwärzen begonnen hat.

Die Analyse ergab Werthe für die Formel $C_6H_2(CH_3)_3CH_2NH_2 \cdot HCl$.

0.1204 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.2850 g Kohlensäure und 0.0957 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	64.55	64.69 pCt.
H	8.83	8.62 »

Das schwefelsaure Salz krystallisiert aus einer Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure nach längerem Stehen im Vacuum in farblosen Blättchen aus, die in Wasser schwer löslich sind. Sie schmelzen unter theilweiser Zersetzung bei 238°. Die Schwefelsäurebestimmung bestätigte die Formel:



0.0516 g getrockneter Substanz gaben 0.0303 g Baryumsulfat = 0.01274 g Schwefelsäure.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ SO ₄	24.74	24.7 pCt.

Das Platindoppelsalz fällt beim Versetzen einer concentrirten Lösung des salzauren Salzes mit Platinchlorid als rothgelbes, krystallinisches Pulver aus; die heisse salzaure Lösung desselben setzt erst nach längerem Stehen schlecht ausgebildete, warzenförmig vereinigte Krystalle ab, deren Zersetzungspunkt bei 208—209° liegt. Eine Verbrennung ergab folgendes:

0.101 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.1243 g Kohlensäure und 0.0433 g Wasser.

	Gefunden	Ber. f. (C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ CH ₂ NH ₂ HCl) ₂ PtCl ₄
C	33.56	33.96 pCt.
H	4.76	4.53 »

Das Quecksilberdoppelsalz fällt in Form dünner Tafeln, die beim Umkrystallisiren in Nadelform übergehen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 141—142°. Sie sind in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich. Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe:

0.0999 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.0958 g Kohlensäure und 0.0332 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ CH ₂ NH ₂ · HCl · HgCl ₂
C	26.15	26.30 pCt.
H	3.69	3.50 »

Das Pikrat fällt als gelbes krystallinisches, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht lösliches Pulver, das aus heiss gesättigter, wässriger Lösung in schönen gelben, langen Nadeln krystallisiert. Bei höherer Temperatur verkohlt es allmählich. Eine Stickstoffbestimmung ergab Werthe für die Formel C₆H₂(CH₃)₃CH₂NH₂ · C₆H₂(NO₂)₃OH.

0.1551 g exsiccatorgetrocknete Substanz gaben 21.1 ccm Stickstoff unter 754.2 mm und bei 19°.

	Gefunden	Berechnet
N	14.84	14.81 pCt.

Das Jodwismuthdoppelsalz fällt als rothes, mikrokristallinisches Pulver, welches selbst in kaltem Alkohol leicht löslich ist, sich aber nicht umkrystallisiren lässt. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, zersetzt es sich. Zwei Wismuthbestimmungen gabén nur annähernd befriedigende Resultate.

I. 0.5350 g lufttrockner Substanz gaben 0.1899 g Bi_2O_3 .

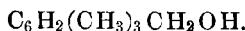
II. 0.1263 g lufttrockner Substanz gaben 0.0325 g Bi_2O_3 .

Gefunden	Berechnet
I. II. für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{BiJ}_3$	
Bi 23.15 23.24	23.9 pCt.

Das Goldsalz fällt zwar beim Versetzen einer concentrirten salzauren Lösung mit Goldchlorid aus, zersetzt sich aber beim Waschen mit kaltem Wasser momentan. — Ebensowenig war das salpetersaure Salz durch längeres Stehen im Vacuum oder Eindampfen zu erhalten.

Cumobenzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Um die Amidogruppe der Base durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen und so zu dem entsprechenden Alkohol zu gelangen, wurde eine concentrirte Lösung des salzauren Salzes der Base mit einem geringen Ueberschuss an der berechneten Menge Natriumnitrit erst in der Kälte, dann kurze Zeit auf dem Wasserbade behandelt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit, auf welcher ein dunkel gefärbtes Oel schwamm, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Der ölige Rückstand wurde in warmem Alkohol gelöst und krystallisierte daraus in röhlichen, kurzen, prismenförmigen Krystallen; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schwach gelb gefärbte Nadeln erhalten, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leichter löslich waren. Der Schmelzpunkt lag bei 168° C. Die Elementaranalyse bestätigte die Formel



0.1246 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.3664 g Kohlensäure und 0.1076 g Wasser.

Gefunden	Berechnet
C 80.19	80.00 pCt.
H 9.59	9.33 »

Das Hemimellibenzylamin,

welches, wie oben erwähnt, aus dem höher schmelzenden Cumidin gewonnen wurde, wurde in ähnlicher Weise wie das Cumobenzylamin isolirt. Auch hier trieb ich nach Abdestilliren des Alkohols die Base aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdämpfen über, schüttelte aber, da sie bedeutend löslicher war, als das Cumobenzylamin, das Destillat mit Aether aus und führte nach Abdestilliren des Aethers den Rückstand in das salzaure Salz über; aus diesem wurde die

Base durch Alkali wieder freigemacht und diese Operation so oft wiederholt, bis die Base aus heissem Wasser umkristallisiert den constanten Schmelzpunkt 123° zeigte. Die Analyse ergab, dass eine mit dem Cumobenzylamin isomere Base vorlag.

0.1534 g exsiccatorgetrocknete Substanz gaben 0.4535 g Kohlensäure und 0.1408 g Wasser.

	Gefunden	Ber für $C_6H_2(CH_3)_3CH_2NH_2$
C	80.62	80.53 pCt.
H	10.19	10.06 »

Das Hemimellibenzylamin bildet aus kochendem Wasser, in welchem es sich viel leichter löst als das Cumobenzylamin, stark silberglänzende Blättchen, deren Glanz unter dem Exssiccatore verschwindet. Es hinterbleibt ein scheinbar amorphes Pulver, das schon unter Wasser getrocknet aber erst bei 123° schmilzt.

Erweisen schon diese Eigenschaften den Unterschied der beiden Isomeren, so ist dies noch in viel höherem Grade bei den Salzen der Fall.

Die Salze des Hemimellibenzylamins zeichnen sich fast durchgängig durch ihre Schwerlöslichkeit und prachtvoll ausgebildete Kristallform aus. Ich habe folgende dargestellt:

Das salzaure Salz, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, bildet aus heissem Alkohol umkristallisiert, schöne, zarte Nadeln, die bei 270° glatt schmelzen. Die Analysen rechtfertigten die Formel



I. 0.1828 g exsiccatorgetrocknete Substanz gaben 0.4348 g Kohlensäure und 0.1483 g Wasser.

II. 0.1520 g exsiccatorgetrocknete Substanz gaben 10.2 ccm Stickstoff unter 750 mm bei 15° .

	Gefunden	Berechnet
	I.	II.
C	64.86	64.69 pCt.
H	9.01	8.62 »
N	—	7.54 »

Das Platindoppelsalz fällt in Form eines hellgelben, körnigen Niederschlages aus. Aus heissem, stark salzaurem Wasser umkristallisiert, bildet es wohl charakterisierte Rhombendodekaeder, die bei $219-220^{\circ}$ unter Schwärzung schmelzen.

0.1536 g bei 110° getrockneter Substanz ergaben 0.0424 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für $[C_6H_2(CH_3)_3CH_2NH_2 \cdot HCl]_2 PtCl_4$
Pt	27.60	27.73 pCt.

Das Golddoppelsalz entsteht beim Vermischen einer schwach angesäuerten Lösung des salzauren Salzes mit Goldchlorid in Form tiefrother, stark glänzender Nadeln; aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert, bildet es prachtvolle granatrote Prismen.

Erhitzt fangen sie an bei 150° dunkler zu werden, sintern bei 154° zusammen und schmelzen bei $162-165^{\circ}$ unter vollständiger Zersetzung. — Eine Goldbestimmung, mit 0.1579 g bei 110° getrockneter Substanz ausgeführt, gab 0.0629 g Gold.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_3CH_2 \cdot NH_2 \cdot HClAuCl_3$
Au 39.84	40.04 pCt.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet filzartige Conglomerate feiner glänzender Nadeln, die bei $240-241^{\circ}$ schmelzen. Die Analyse ergab folgendes:

0.2041 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.1953 g Kohlensäure und 0.0698 g Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_3CH_2 \cdot NH_2HClHgCl_2$
C 26.10	26.30 pCt.
H 3.79	3.50 »

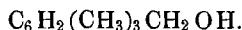
Das Pikrat erhält man zunächst in Form eines flockig kry stallinischen Niederschlages, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert prachtvolle lange gelbe Nadeln bildet, deren Schmelzpunkt bei 239.5° unter partieller Zersetzung liegt. Eine Stickstoffbestimmung, mit 0.1820 g bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt, ergab unter 747.2 mm Druck und bei 15° C. 23.9 ccm Stickstoff.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_3CH_2NH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
N 15.14	14.81 pCt.

Auch Jodwismuthjodkalium, Jodecadmiumjodkalium, Jod in Jodkalium gaben schwerlösliche Doppelsalze.

H e m i m e l l i b e n z y l a l k o h o l

wurde in derselben Weise dargestellt wie der Cumobenzylalkohol. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bildet er lange Nadeln, die bei 78° schmelzen. Er ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Analyse ergab Werthe für die Formel



0.1570 g exsiccatorgetrockne Substanz gaben 0.4591 g Kohlensäure und 0.1377 g Wasser.

Gefunden	Berechnet
C 79.75	80.00 pCt.
H 9.74	9.33 »

H e m i m e l l i b e n z y l a l d e h y d

wurde aus dem eben beschriebenen Alkohol in der Weise gewonnen, dass letzterer in der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure

suspendirt und die berechnete Menge doppelt chromsauren Kalis in verdünnter Lösung durch einen Scheidetrichter tropfenweise eingetragen wurde. Dieses Gemenge wurde bei Zimmertemperatur mehrere Stunden sich selbst überlassen, in welcher Zeit die Reaction allmählich verlief, wie man an dem ausgeschiedenen Chromoxyd bemerken konnte. Als jetzt mit Wasserdämpfen destillirt wurde, ging ein theilweise schon im Kühler erstarrendes Oel über, das vom Wasser getrennt in verdünntem Alkohol gelöst, aus dieser Lösung in nadelförmigen Krystallen krystallisierte, die nach dem Trocknen im Vacuum den Schmelzpunkt 52° zeigten. Die Analyse ergab Belege für die Formel $C_6H_2(CH_3)_3CHO$.

0.0912 g vacuumtrockne Substanz gaben 0.2709 g Kohlensäure und 0.0681 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	81.00	81.08 pCt.
H	8.29	8.11 »

Der Körper reducirte ammoniakalische Silberlösung und zeigte die Fuchsinreaction der Aldehyde, letztere nur in geringem Maasse.

Ebenso, wie ich durch Reduction zwei isomere Basen erhalten habe, erhielt ich durch Verseifung der Cyanüre mit alkoholischem Kali zwei isomere Säuren, deren Identität mit der Durylsäure und α -Isodurylsäure ich nachgewiesen zu haben glaube.

Die Durylsäure gewann ich in Form gelb gefärbter Nadeln, die zunächst bei 135° schmolzen. Durch wiederholtes Reinigen mit Ligroin krystallisiert die Säure schliesslich aus dem Reinigungsmittel in rein weissen, kleinen Nadeln, die in Wasser, Chloroform, Alkohol, Aether leichter löslich waren, als die α -Isodurylsäure, von welcher sie sich auch durch ihr leicht lösliches Kalisalz bequem trennen liess. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Säure lag bei $149-150^{\circ}$ ¹⁾. Die Analyse gab stimmende Werthe für die Formel $C_6H_2(CH_3)_3COOH$.

0.1177 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.3150 g Kohlensäure und 0.0794 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	73.00	73.17 pCt.
H	7.49	7.31 »

Die α -Isodurylsäure, die ich, wie schon erwähnt, durch ihr schwer lösliches Kalisalz von der Durylsäure getrennt erhielt, zeigte nach ihrer Abscheidung den Schmelzpunkt 203° . Nach wiederholtem Aus-

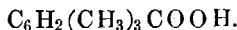
¹⁾ Jannasch, Zeitschrift für Chemie 1870, 449.

Nef, diese Berichte 2802 b.

Haller, diese Berichte XVIII, 94.

kochen mit Wasser wurde sie aus Aether umkristallisiert, worin sie in der Wärme löslich ist. Beim Erkalten setzten sich stark glänzende Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 213° zeigten, der auch bei wiederholtem Umkristallisiren constant blieb¹⁾.

Die Analyse stimmte auf die Formel:



0.1670 g gaben 0.4466 g Kohlensäure und 0.1158 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	72.93	73.17 pCt.
H	7.70	7.31 »

Auch in ihren sonstigen Eigenschaften zeigte sich diese Säure identisch mit der α -Isodurylsäure: sie ist in Wasser so gut wie unlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig, in Alkohol ist sie leicht, schwer dagegen in Benzol und Aether löslich. Zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, sublimirt sie in schönen glänzenden Nadeln.

Zum Schlusse bemerke ich noch, dass ich nach Hofmann aus dem käuflichen Cumidin durch Behandlung mit Salpetersäure Pseudocumidin vom Schmelzpunkt 63° dargestellt habe, aber auch dieses gab beim Cyaniren als Nebenproduct das Mesitylol und bei der Verseifung des Cyanids beide oben genannten Säuren, was, wenn die Hofmann'sche Reinigungsmethode eine sichere wäre, nur durch eine Umlagerung der Methylgruppen erklärt werden kann. Sieht man aber von einer solchen Umlagerung ab, so muss man, entgegen der bisherigen Ansicht, dass das käufliche Cumidin nur ein Gemenge von Pseudocumidin und Mesidin sei, auch Hemimellidin als einen Bestandtheil desselben annehmen, und zwar muss dasselbe in dem höher schmelzenden Präparat in sehr erheblicher Menge vorhanden sein, da ich neben bedeutenden Mengen Mesitylol wesentlich α -Isodurylsäure, Durylsäure aber nur in geringer Menge erhielt.

Breslau, Chem. Univ.-Institut.

¹⁾ Bielefeldt, Ann. Chem. Pharm. 198, 385
Jacobsen, diese Berichte XV, 1855 } gaben 215° an.