

Das Chlorhydrat in Alkohol gelöst, mit Platinchlorid versetzt, giebt ein Platindoppelsalz, welches in Wasser schwer löslich ist, die Fleischfarbe des Schwefelmangans zeigt und folgende Resultate lieferte:

| Gefunden | Theorie für $(\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C}_3\text{H}_7 \text{---} \text{NHCl})_2 + \text{PtCl}_4$ | |
|----------|---|------|
| Pt | 26.5 | 26.4 |
| | | 26.8 |

Das Amylidenanilin ist das erste Beispiel einer neuen Reihe tertiärer Basen, wo in einem Molekül Amin beide H durch den Aldehydrest vertreten erscheinen. Das Studium der Zersetzungsprodukte dieses Körpers, sowie die Darstellung anderer Homologen soll einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

23. E. Lippmann u. W. Strecker: Ueber Nitrocuminol und seine Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Handelsakademie.]
(Eingegangen am 27. Decbr. 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Nitrirung des Bittermandelöls entstehen zwei isomere Nitroverbindungen $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHO}$ und ein Isomeres, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)\text{O}$, wie dies vor einiger Zeit von einem von uns¹⁾ gezeigt wurde. Die letztere Verbindung, das Nitrobenzoyl, gab bei der Oxydation Benzoësäure und Salpetersäure.

Bei Nitrirung des Cuminaldehyds konnte vielleicht eine analoge Nitroverbindung erhalten werden, in der die Nitrogruppe in eine Seitenkette eingetreten war.

Da die Nitroverbindung dieses Aldehyds nicht bekannt ist, so wurde zunächst dieser nitrirt.

Wir gingen zunächst an die Darstellung von reinem Cuminol. Käuflicher Aldehyd wurde mit primärem Natriumsulfit geschüttelt, der erhaltene Krystallbrei ausgepresst, mit Aether gewaschen und durch Soda zersetzt. Man extrahirt mit Aether; das reine Cuminol siedet bei 217°C . (cor. 222°C .); 0.2403 g Substanz gaben 0.712 g CO_2 und 0.175 g H_2O .

| Gefunden | Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_3\text{H}_7 \text{---} \text{COH}$ | |
|----------|--|-------|
| C | 80.91 | 81.08 |
| H | 8.08 | 8.11. |

Nitrocuminol.

Das so gereinigte Cuminol wurde unter Kühlung in die zwanzigfache Menge eines Gemisches von 2 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure eintropfen gelassen. Nach vollendeter Reaction wird der Kolbeninhalt mit viel Wasser, schliesslich mit Sodalösung ge-

¹⁾ Sitz.-Ber. d. Akad. in Wien, 74. Bd., II. Abth., Oct.-Heft.

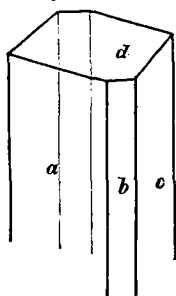
waschen. Hierbei scheidet sich ein mit Oel durchränkter Krystallbrei aus. Letzterer wird durch Waschen mit Alkohol von dem Oele getrennt. Das Oel stellt, wie weitere Versuche darthun sollen, einen isomeren Nitrocuminaldehyd dar. Schliesslich schüttelt man unter Erwärmung die Krystalle mit einer Lösung von primärem Natriumsulfit, wobei die Krystalle eine Doppelverbindung eingehen, während das Oel zurückbleibt. Durch Schütteln mit Aether kann dann das Oel vollständig getrennt werden.

Das Nitrocuminol stellt schwefelgelbe, bei 54° C. schmelzende Krystalle dar. Sie beharren, einmal geschmolzen, längere Zeit in diesem Zustande und kehren, durch einen Glasstab berührt, plötzlich in den festen zurück. Die Analysen ergaben Folgendes:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(NO_2) \llcorner \begin{matrix} COH \\ C_3H_7 \end{matrix}$ |
|---|----------|--|
| C | 61.94 | 62.17 |
| H | 5.80 | 5.70 |
| N | 7.62 | 7.25. |

Die Krystalle gehören wahrscheinlich, wie die Messungen des Herrn Ditscheiner zeigen, dem zweifach schief prismatischen Systeme an.

Fig. 1.



Krystalssystem, zweifach schiefprismatisch (?) beob. fl. *abc* ziemlich gut spiegelnd, *d* sehr stark gekrümmt. Es ergaben sich folgende Winkelwerthe:

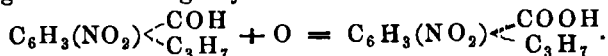
$$\begin{aligned} ab &= 39^{\circ}35' \\ bc &= 45^{\circ}10' \\ ac &= 84^{\circ}45' \\ ac &= 95^{\circ}22'. \end{aligned}$$

Spaltbar parallel den Flächen *d*, doch sind die Spaltflächen so wenig eben, sondern stark streifig, dass die Winkel *bc* und *ad* nicht genau bestimmt werden konnten. Ihre Werthe schwanken

zwischen 85° und 95°.

Nitrocuminsäure.

Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure konnte der Nitroaldehyd nach folgender Gleichung oxydirt werden



Als Nebenprodukt tritt Kohlensäure und wahrscheinlich Nitroterephthalsäure auf. Schüttelt man den Kolbeninhalt, nachdem die Oeltropfen verschwunden (die Oxydation länger wahren zu lassen ist nicht rathsam), mit Aether, versetzt den Rückstand des letzteren mit Soda, so erhält man sofort nach dem Ansäuern eine Ausscheidung von Nitrocuminsäure. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus sehr viel Wasser gereinigt und krystallisirt aus Wasser in kleinen, büschelförmig

gruppirten Nadelchen, die bei 158° C. (unc.) schmelzen. Aus Alkohol erhält man grosse Krystalle mit spiegelnden Flächen. Die Analysen ergaben Folgendes:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(NO_2) < \begin{matrix} COOH \\ C_3H_7 \end{matrix}$ |
|---|----------|---|
| C | 57.48 | 57.41 |
| H | 5.27 | 5.26 |
| N | 7.14 | 6.69. |

Nitrocuminsaures Silber und Blei sind weisse, amorphe Niederschläge, welche mit der Zeit einen Stich ins Röthliche zeigen.

Nitrocuminsaures Blei. Das Blei wurde als Bleisulfat bestimmt.

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(NO_2) < \begin{matrix} COOpb^1 \\ C_3H_7 \end{matrix}$ |
|----|----------|--|
| Pb | 32.37 | 32.32. |

Nitrocuminsaures Silber. Das Silber wurde durch Glühen des Salzes bestimmt.

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(NO_2) < \begin{matrix} COOAg \\ C_3H_7 \end{matrix}$ |
|----|----------|--|
| Ag | 33.77 | 33.81 |
| | | 34.41. |

Die so dargestellte Nitrocuminsäure erwies sich als vollkommen identisch mit jener durch Nitriren der Cuminsäure erhaltenen. (Reine Cuminsäure wird in rauchende Salpetersäure eingetragen.)

Aus Salpetersäure wie aus Alkohol krystallisirt dieselbe in centimeterlangen Krystallen, die bei 158° C. schmelzen. Hr. Ditscheiner theilt mir über ihre Messung Folgendes mit:

Fig. 2.

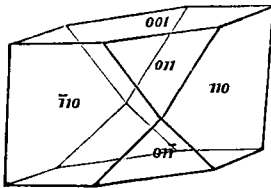
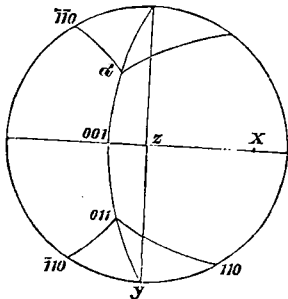


Fig. 3.



Krystallform: schiefprismatisch.

$$a : b : c = 1.57133 : 1 : 1.26724$$

$$XZ = 80^{\circ}26'$$

Beobachtete Flächen: 001. 011. 110

| | Beobachtet | Berechnet |
|--------------------------|------------------|-----------------|
| $110. \bar{1}\bar{1}0 =$ | $114^{\circ}20'$ | * |
| $110. \bar{1}10 =$ | $65^{\circ}35'$ | $65^{\circ}40'$ |
| $091. \bar{1}10 =$ | $84^{\circ}50'$ | * |
| $001. 110 =$ | $95^{\circ}15'$ | $95^{\circ}10'$ |
| $001. 011 =$ | $51^{\circ}20'$ | * |
| $011. 01\bar{1} =$ | $77^{\circ}30'$ | $77^{\circ}20'$ |
| $011. 110 =$ | $53^{\circ}20'$ | $53^{\circ}9'$ |
| $011. \bar{1}10 =$ | $44^{\circ}40'$ | $44^{\circ}35'$ |

Trägt man in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure Cuminsäure in der Kälte ein, so erhält man röthliche Krystalle von Dinitrocuminsäure.²⁾

0.2285 g gaben 0.3800 g CO₂ und 0.0798 g H₂O.

¹⁾ pb = 108.5.

²⁾ Kraut, Chem. Centr. 1859.

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_7(NO_2)_2 < \begin{matrix} C_6H_7 \\ COOH \end{matrix}$ |
|---|----------|---|
| C | 47.50 | 47.24 |
| H | 4.07 | 3.93 |

Schmelzpunkt der Dinitrocuminsäure ist 220° C.

Amidocuminsäure.

Nach Paternò und Fileti¹⁾ soll durch Reduction der Nitrocuminsäure ein Gemenge von zwei Amidosäuren erhalten werden.

Wenn diese Angaben richtig sind, so wäre die Nitrocuminsäure ebenfalls ein Gemenge zweier Isomeren. Wir behalten uns vor, diese Fragen näher zu studiren. Bisher wurde durch Zinn und Salzsäure das bereits von Cahours²⁾ erhaltene salzsaure Salz der Amidocuminsäure erhalten. Dasselbe ist krystallinisch und in Salzsäure schwer löslich. Die Analysen ergaben Folgendes:

| | Berechnet für $C_6H_7(NH_2) < \begin{matrix} C_6H_7 \\ COOH \end{matrix} HCl$ | Gefunden |
|----|---|----------|
| C | 55.68 | 55.1 |
| H | 6.4 | 6.69 |
| Cl | 16.47 | 16.03. |

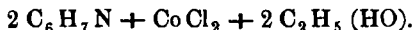
Eine ausführlichere Untersuchung der Salze der Amidocuminsäure soll bald auch in oben angedeuteter Richtung folgen.

24. E. Lippmann und G. Vortmann: Ueber die Verbindungen des Kobalt- und Nickelchlorürs mit Theerbasen.

(Eingegangen am 27. December 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem wir in einer vorläufigen Mittheilung³⁾ die Methode, nach welcher solche Verbindungen dargestellt werden können, angedeutet, sei es uns jetzt gestattet, Näheres hierüber mitzutheilen.

Kobaltchlorür-Anilin. Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. $CoCl_2$ werden 2 Mol. Anilin zugefügt. Die Flüssigkeit trübt sich bald, und es scheidet sich ein blassrothes Salz in blättrigen Krystallen aus, welches bereits an der Luft rasch blau wird. Das rothe Salz enthält Alkohol an Stelle des Krystallwassers und hat folgende Zusammensetzung:



Der Alkohol kann leicht darin qualitativ nachgewiesen werden. Man destillirt das Salz mit Wasser und prüft den übergehenden Alkohol mit Jod und Kali. Die Lieben'sche Jodoformreaction tritt selbst bei Anwendung kleiner Mengen der Salze rasch ein.

¹⁾ Diese Berichte VII.

²⁾ Ann. Ch. Pharm. 109, S. 10.

³⁾ Diese Berichte XI, 1069.