

### 533. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des krystallisirten Cumidins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DVII; vorgetragen vom Verfasser.]

Im Laufe der letzten Jahre ist bereits mehrfach auf die industrielle Verwerthung der von Dr. Martius und mir<sup>1)</sup> aufgefundenen Methode der Methylierung der Phenylgruppe im Anilin hingewiesen und namentlich betont worden<sup>2)</sup>, dass eine Reihe schöner Azofarbstoffe — zumal unter dem Namen Ponceau bekannt und den HHrn. Meister, Lucius & Brüning patentirt — durch Association von Naphtoldisulfosäuren mit Cumidin entsteht, welches durch Methylierung des Xylidins nach dem beschriebenen Verfahren gewonnen wird. Dieses Cumidin ist durch vergleichende Versuche mit dem durch directe Methylierung des Anilins dargestellten, sowie mit dem aus dem Mesitylen durch Nitrierung und Amidirung gewonnenen unzweifelhaft identificirt worden.

Das bei der fabrikmässigen Darstellung des Cumidins durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin und Methylalkohol auf höhere Temperatur im Druckapparat erhaltene Product ist ein Gemenge verschiedener Basen.

Die Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation hat neuerdings ein Patent auf ein Verfahren angemeldet, aus diesem Gemenge mit Hülfe von Salpetersäure ein sehr schwer lösliches, schön krystallisirendes Nitrat abzuscheiden, welches auf Zusatz von Alkali sofort eine feste Base liefert. Diese hat sich bei näherer Untersuchung als ein Cumidin erwiesen.

Ich verdanke Hrn. Dr. Martius eine schöne Krystallisation des so erhaltenen Körpers, dessen Untersuchung keine Schwierigkeit bot. Nach mehrfacher Reinigung durch Destillation oder Ueberführung in Nitrat und Wiederabscheidung durch ein Alkali, zeigte die krystallisirte Base den constant bleibenden Schmelzpunkt 63°. Eine Base von dem kaum verschiedenen Schmelzpunkt 62° ist aber schon vor etwa 15 Jahren von L. Schaper<sup>3)</sup> nach einem anderen Verfahren, nämlich durch Nitrierung und Amidirung aus dem Cumol (Pseudocumol) dargestellt worden. Da der aus den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation stammende Körper auch alle übrigen von Schaper für das von ihm dargestellte Cumidin angegebene Eigenschaften besitzt, so hab'

<sup>1)</sup> Martius und Hofmann, diese Berichte IV. 742.

<sup>2)</sup> Hofmann, diese Berichte XIII, 1729; Eisenberg, diese Berichte XV, 1012.

<sup>3)</sup> Schaper, Zeitschr. für Chemie, N. F. III, 12.

ich mich begnügt, die Identität beider Substanzen durch die Analyse des salzsauren Salzes und des Platindoppelsalzes festzustellen.

Die in dicken Prismen krystallisierende, in reinem Wasser, zumal warmem, ziemlich leicht, in salzsäurehaltigem schwieriger lösliche Verbindung zeigt, bei 100<sup>o</sup> getrocknet, einen Gehalt von 20.56 pCt. Chlor. Die Formel



verlangt 20.69 pCt. Chlor.

Das Platinsalz krystallisiert in feinen Nadeln und enthält, bei 100<sup>o</sup> getrocknet, 28.65 pCt. Platin. Der Formel



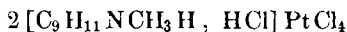
entsprechen 28.88 pCt. Platin.

Was die Eigenschaften des krystallisirten Cumidins anlangt, so will ich nur noch den von Schaper nicht beobachteten Siedepunkt angeben. Derselbe liegt bei 234—235<sup>o</sup>.

Die reichlichen Mengen krystallisirten Cumidins, welche mir aus der neuen Quelle zu Gebote standen, sind Veranlassung gewesen, diesen Körper, namentlich was Bildungsweise und Structur angeht, etwas eingehender zu studiren. Die wichtigsten Derivate desselben: Senföl, Isonitril, Chinon, Phenol, Kohlenwasserstoff u. s. w. sind nach einander dargestellt worden. Diese Versuche, bei denen mich zumal Hr. Dr. Nagai hat freundlichst unterstützen wollen, werden bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher mitgetheilt werden. Heute sei nur noch des in der Amidogruppe methyilirten Cumidins gedacht.

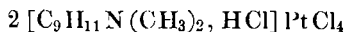
Die Methylierung erfolgt in gewohnter Weise schon bei der Temperatur des siedenden Wassers. Neben jodwasserstoffsäurem Cumidin entsteht gleichzeitig die monomethyilirte, die dimethyilirte Base und, obwohl in untergeordneter Menge, das Jodid der Ammoniumbase. Die Trennung erfolgt auf bekanntem Wege mittelst Alkali, in welchem das Jodid der Ammoniumbase unlöslich ist. Das gleichzeitig in Freiheit gesetzte Cumidin, sowie die monomethyilirte und dimethyilirte Verbindung trennt man durch Behandlung mit Salzsäure, welche die primäre Base in krystallisirtes Salz verwandelt, während die secundäre und tertiäre in Form leicht löslicher Chlorhydrate in der Mutterlauge bleiben. Werden die beiden letzteren von Neuem durch Alkali in Freiheit gesetzt, so kann man durch Abkühlung der Mischung die monomethyilirte Verbindung als leicht schmelzbare krystallinische Substanz rein erhalten.

Das monomethyilirte Cumidin schmilzt bei 44<sup>o</sup> und siedet bei 237<sup>o</sup>. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse eines schwerlöslichen in schönen Nadeln krystallisirenden Platinsalzes festgestellt. Die Formel



verlangt 27.74 pCt. Platin. Gefunden wurden 27.59 pCt. Platin.

Das dimethylirte Cumidin wurde durch Destillation der mit Silberoxyd aus dem Jodide dargestellten Ammoniumbase im reinen Zustande gewonnen. Es ist ein blumenartig riechendes Oel, welches constant bei  $222^{\circ}$ , also  $15^{\circ}$  niedriger als die monomethylirte Verbindung, siedet. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Platinsalzes



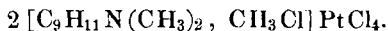
festgestellt. Theorie 26.69 pCt., Versuch 26.59 pCt. Platin.

Das Jodid der Ammoniumbase krystallisirt in starken Prismen. Es hat alle Eigenschaften der Verbindungen dieser Klasse. Der Formel



entsprechen 41.64 pCt. Jod; gefunden wurden 41.58 pCt.

Man hat auch noch das dieser Verbindung entsprechende Platinsalz analysirt. Es fällt als schwerlösliches krystallinisches Salz, wenn die mit Silberchlorid behandelte Lösung des Jodids mit Platinchlorid gefällt wird. Zusammensetzung:



	Theorie	Versuch
Platinprocente	25.72	25.73.

Die Methylderivate des Cumidins sind etwas eingehender studirt worden, weil diese Verbindungen, zumal das Jodid der Ammoniumbase beim Erhitzen das letzte Glied der Reihe der methylirten Benzolbasen, das pentamethylirte Anilin, die Base



liefern, die ich schon früher<sup>1)</sup> mehrfach flüchtig erwähnt habe.

Es ist mir nunmehr gelungen, etwas gröfsere Mengen dieser merkwürdigen Substanz darzustellen, so dass ich sie eingehender, als dies bisher möglich gewesen ist, zu studiren hoffe.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den HHrn. Dr. S. Pfaff und Dr. F. Kleinschmidt für die Darstellung grösserer Mengen krystallisirten Cumidins meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte V, 721; VIII, 61 und XIII, 1729.