

Wie zu erwarten war, verbindet sich die Base mit zwei Aequivalenten Säure. Das Hydrochlorat hat die Zusammensetzung



Zur Analyse diente ein bei 100⁰ getrocknetes Präparat:

	Gefunden	Berechnet
C	24.7	24.5 pCt.
H	8.2	8.16 »
N	18.7	19.04 »
Cl	48.5	48.3 »

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen Säulen mit schiefen Endflächen. In Alkohol ist es selbst in der Hitze schwer löslich und in Aether unlöslich.

Das Hydrobromat hat ganz ähnliche Eigenschaften.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_6(\text{N H}_2\text{H.Br})_2$
C	14.97	15.25 pCt.
H	5.06	5.08 »
N	11.9	11.86 »
Br	67.2	67.8 »

Das neutrale Sulfat und das Nitrat krystallisiren ebenfalls, sind aber in Wasser so leicht löslich, dass sie an feuchter Luft zerfliessen.

Schwerer löslich in Wasser ist das Platinsalz. Dasselbe scheidet sich aus der heissen Lösung in prächtigen hellrothen, glänzenden Prismen aus und hat die Formel: $\text{C}_3\text{H}_6(\text{N H}_2)_2\text{H}_2\text{Pt Cl}_6$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	40.1	40.28 pCt.

Wir beabsichtigen, die Base genauer zu untersuchen und hoffen dabei, besonders durch Einführung von Carbonyl oder Sulfocarbonyl, Produkte zu gewinnen, welche den Kohlenstoff-Stickstoffkern des Alloxans enthalten.

424. E. Froehlich: Ueber Derivate des Pseudocumidins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLVIII.)

(Eingegangen am 6. August.)

Das Pseudocumidin wurde im Jahre 1867 von L. Schaper¹⁾ durch Nitriren und Amidiren des Pseudocumols dargestellt. Vor etwa zwei Jahren gelang es A. W. Hofmann²⁾, aus dem nach seiner Methode der Atomwanderung durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol resultirenden Basengemisch ein trimethylirtes Anilin

¹⁾ Zeitschr. f. Chem., N. F. III, 12.

²⁾ Diese Berichte XV, 2895.

zu isoliren, das in allen seinen Eigenschaften mit dem Schaper'schen Pseudocumidin übereinstimmte, so dass der genannte Forscher nicht anstand, beide Körper für identisch zu erklären.

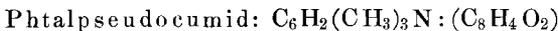
Die Hofmann'sche Reaction gestattet die Darstellung des Pseudocumidins im Grossen; somit ist eine willkommene Gelegenheit geboten, diesen schönen Körper eingehender, als es sonst wohl möglich wäre, zu studiren.

Es schien mir von Interesse, die Darstellung eines dem Döbner'schen ¹⁾ Benzoanilin analog zusammengesetzten Benzopseudocumidins zu versuchen, weil sich an die Existenz desselben einige theoretische Folgerungen knüpfen lassen, deren Besprechung ich mir für eines der nächsten Hefte vorbehalte.

Das Experiment hat in der That den erwarteten Körper geliefert und ich lege der Gesellschaft im Folgenden die Ergebnisse meiner Untersuchung vor.

Von den Herren A. W. Hofmann und C. A. Martius erhielt ich das zu den Versuchen nöthige Cumidin. Es ist mir eine angenehme Pflicht, denselben für ihre freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Zunächst war es erforderlich, das



darzustellen. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen ungefähr gleicher Molecüle Cumidin und Phtalsäureanhydrid im Kolben mit aufsteigendem Rohr. Alsbald beginnt eine stürmische Wasserentwicklung, die zur Folge hat, dass auch etwas Cumidin mit fortgerissen wird. Aus diesem Grunde wendet man zweckmässig einen kleinen Ueberschuss von Cumidin an (75 g Cumidin auf 75 g Phtalsäureanhydrid), um im Reactionsprodukt nicht unverändertes Phtalsäureanhydrid zu haben, das sich nur schwer entfernen lässt. Während des Erhitzens färbt sich die Masse dunkelbraun; hat die Wasserentwicklung aufgehört, so lässt man die Schmelze hinreichend abkühlen und vermischt sie alsdann mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol. Die neue Verbindung scheidet sich sogleich in rhombischen Krystallen aus, die nur abgesaugt und mit Alkohol gewaschen zu werden brauchen, um sie nahezu rein zu erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Behufs der Analyse wurde die Verbindung noch ein bis zweimal aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Eine Elementaranalyse ergab das erwartete Resultat:

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	Gefunden
C 76.98	76.89 pCt.
H 5.66	5.92 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 266.

Das Phtalpseudocumid schmilzt bei einer Temperatur von 148° und lässt sich jenseits des Quecksilbersiedepunktes unzersetzt destilliren; dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, warmem Eisessig und wird aus letzterem Lösungsmittel in schön ausgebildeten rhombischen Krystallen erhalten. Des öfteren krystallisirt es auch in langen Nadeln, die beim Schütteln, oft aber auch ohne eine bemerkbare äussere Veranlassung sich wieder in rhombische Platten verwandeln. Der umgekehrte Process ist niemals beobachtet worden.

Phtalbenzopseudocumid: $C_6H_5CO \cdot C_6H(CH_3)_3N : (C_8H_4O_2)$.

Eine Mischung von 75 g Phtalpseudocumid und 40 g Benzoylchlorid wird in einem mit Luftkühler versehenen Kolben im Oelbad auf eine Temperatur von $175-180^{\circ}$ erhitzt unter Zusatz einiger Gramme völlig trocknen gepulverten Chlorzinks. Die Reaction vollzieht sich unter Chlorwasserstoffentwicklung genau so, wie sie Döbner bei der Benzoylirung des Phtalanils beobachtet hat. Nach Ablauf je zweier Stunden frischt man die allmählich erlahmende Chlorwasserstoffentwicklung durch einen neuen Zusatz von etwas Chlorzink wieder auf.

Bei den angegebenen Quantitäten empfiehlt es sich nicht längere und nicht kürzere Zeit als circa 8 Stunden zu erhitzen. Auch die Einhaltung der erwähnten Temperatur ist von Bedeutung; erhitzt man länger und höher als angegeben, so verringert man die Ausbeute in zweierlei Hinsicht: einmal, weil sich alsdann eine ganz erhebliche Menge Harz bildet, dann aber auch, weil sich dieses Harz, sobald es nur in irgend grösserer Menge auftritt, äusserst schwierig aus dem Reactionsprodukt entfernen lässt.

Hält man die angegebenen Bedingungen richtig ein, so resultirt aus der fast schwarz gefärbten Schmelze nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig (vor dem zweiten Umkrystallisiren setzt man zweckmässig etwas Thierkohle zu) bereits eine farblose glänzende Krystallmasse von Phtalbenzopseudocumid, die den constanten Schmelzpunkt von 181° zeigt. Die Ausbeute beträgt 33.3 pCt. der theoretischen.

Die Analyse ergab die der Formel $C_{24}H_{19}NO_3$ entsprechenden Werthe:

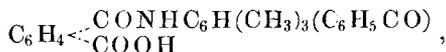
	Ber. für $C_{24}H_{19}NO_3$	Gefunden
C	78.05	78.01 pCt.
H	5.15	5.53 »

Das Phtalbenzopseudocumid ist in kaltem und warmem Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff schwer löslich,

leicht löslich dagegen in heissem Eisessig. Aus letzterem krystallisirt es in kleinen glänzenden Rhomboëdern. Wird es in kleinen Portionen rasch destillirt, so geht es unzersetzt über; beim langsamen Destilliren dagegen zersetzt es sich vollkommen: in der Retorte verbleibt eine grosse Menge poröser Kohle, während sich in der Vorlage ein dünnflüssiges Harz ansammelt, welches nicht weiter untersucht worden ist. In den Mutterlängen von der Darstellung des Phtalbenzopseudocumids ist in geringer Menge ein in kaltem Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslicher Körper enthalten, der noch nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Derselbe fängt bei 190° an zusammenzusintern, schmilzt aber erst bei circa 240° glatt durch, so dass das Kriterium des Individuellen vorläufig völlig fehlt. Vielleicht gelingt es später, diesen Körper in solchen Quantitäten zu erhalten, dass an ein erfolgreiches Umkrystallisiren gedacht werden kann.

Benzopseudocumidin, $C_6H_5CO \cdot C_6H(CH_3)_3NH_2$.

Beim Erhitzen des Phtalbenzopseudocumids mit alkoholischer Kalilösung geht dasselbe nicht alsobald in das Benzocumidin über, sondern bildet zunächst eine jedenfalls der Phtalanilsäure analog zusammengesetzte Phtalbenzopseudocumidsäure von der Formel:



die jedoch erst später genauer untersucht werden soll. $\frac{1}{4}$ stündiges Erhitzen am Rückflusskühler genügt, um die Bildung dieser Säure zu vollenden.

Die Addition des zweiten Molecüles Wasser zur Bildung der Base erfolgt durch alkoholisches Kali nur äusserst schwierig: erst 24stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr bei 100° liefert eine einigermaassen gute Ausbeute an Base, obgleich sich auch dann noch eine erhebliche Quantität unzersetzter Phtalbenzocumidsäure in dem Reactionsprodukt vorfindet.

Entweder hat sich das Benzocumidin schon in der Einschlussröhre in Krystallen abgeschieden, oder aber, es fällt auf Zusatz von Wasser krystallinisch nieder, während das phtalsaure Kalium, sowie das phtalbenzocumidsaure Kalium in Lösung gehen. Nach dem Abfiltriren der Base kommt es noch darauf an, das phtalbenzocumidsaure Kalium, das natürlich bei erneuter Behandlung mit alkoholischem Kali wiederum Base liefert, von dem phtalsauren Kalium zu trennen. Dies gelingt leicht durch starkes Einengen der Flüssigkeit. Das phtalbenzocumidsaure Kalium besitzt wie viele Salze die Eigenschaft, in concentrirter Alkalilauge unlöslich zu sein. Es scheidet sich daher bei hinreichender Concentration der Flüssigkeit ölförmig auf dem Boden der Abdampfschale aus und kann in diesem Zustande sogar mit Wasser

gewaschen werden, ohne dass man erhebliche Verluste zu befürchten hätte. Nach längerer Zeit erstarrt es krystallinisch und ist alsdann in Wasser sehr leicht löslich. Säuren fällen aus der Lösung die Phtalbenzocumidsäure.

Weit schneller, und ohne dass die Bildung eines intermediären Productes constatirt werden konnte, erfolgt die Verseifung des Phtalbenzopseudocumids durch concentrirte Salzsäure. 4stündiges Erhitzen im Einschlussrohr auf eine Temperatur von 140—150^o genügt, um die vollständige Zersetzung der Phtalverbindung herbeizuführen. Phtalsäure und salzsaures Salz der Base haben sich in der Röhre krystallinisch abgeschieden. Man kocht mit Wasser aus, filtrirt von der theilweise ungelöst bleibenden Phtalsäure ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniak, worauf die Base in hellgelben Flocken niederfällt.

Mit überraschender Leichtigkeit endlich lässt sich das Phtalbenzopseudocumid mittelst concentrirter Schwefelsäure verseifen. Dasselbe löst sich mit goldgelber Farbe schon in der Kälte in der Schwefelsäure auf; beim Erhitzen verblasst die Farbe mehr und mehr, und hat das Thermometer die Temperatur von 160^o erreicht, so ist die Zersetzung vollendet. Man verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Alkali. Leider verharzt bei dieser Art der Verseifung ein beträchtlicher Theil der Substanz; die Base scheidet sich zunächst ölförmig ab und bedarf einer oftmaligen Reinigung. So dürfte sich diese Methode, trotzdem sie nur wenige Minuten zur Ausführung beansprucht, nicht empfehlen, so lange man mit dem Material haushälterisch umzugehen Ursache hat.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Benzopseudocumidin stellt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, prachtvoll citronengelb gefärbte lange Nadeln dar. Es ist dimorph: aus sehr verdünnten Lösungen scheidet es sich in lebhaft glänzenden, hellgelben Blättchen aus. Der Schmelzpunkt beider Krystallformen liegt bei 130^o.

Die Verbrennung ergab die folgenden Werthe:

Ber. für C ₁₆ H ₁₇ NO		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80.34	80.33	80.37	— pCt.
H	7.11	7.31	7.38	— »
N	5.86	—	—	6.05 »

Das Benzopseudocumidin ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es lässt sich jenseits des Siedepunktes des Quecksilbers unzersetzt destilliren. Mit Wasserdampf ist es nicht mehr flüchtig.

Das Benzocumidin ist eine wohl charakterisirte einsäurige primäre Base. Die Salze desselben krystallisiren sämmtlich ausgezeichnet. Die Analyse des in schönen orangegelben Nadeln krystallisirenden

Platinsalzes führte zu der Formel $(C_{16}H_{17}NO, HCl)_2PtCl_4$, welche 21.87 pCt. Platin verlangt; gefunden wurde 21.77 pCt.

Benzoylverbindung: $C_6H_5CO \cdot C_6H(CH_3)_3NH(C_6H_5CO)$. Im molecularen Verhältniss zusammen gebrachtes Benzocumidin und Benzoylchlorid vereinigt sich schon in der Kälte unter starker Wärmeentwicklung zu Benzoylbenzopseudocumidid. Kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade führt die Reaction zu Ende. Man krystallisirt die neue Verbindung zweimal aus heissem Eisessig um und erhält sie daraus in schönen farblosen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 227° . Das Benzoylbenzopseudocumidid ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Eisessig.

Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{23}H_{21}NO_2$	Gefunden
C	80.47	80.54 pCt.
H	6.12	6.30 »

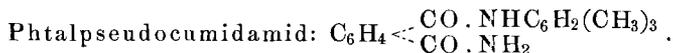
Phenol, $C_6H_5CO \cdot C_6H(CH_3)_3OH$. In angesäuertem Wasser aufgeschwemmtes schwefelsaures Benzocumidin wird mit einer verdünnten Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Man erhält eine hellgelbe klare Lösung, die sich nach einigen Minuten trübt und unter Stickstoffentwicklung das Phenol abscheidet. Die beste Ausbeute wird erzielt, wenn man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Nach vollendeter Reaction schüttelt man das gebildete Phenol mit Aether aus, verdampft den Aether und löst, um geringe Mengen harziger Produkte zu entfernen, in verdünnter Natronlauge. Hierauf fällt man mit Salzsäure und krystallisirt das Phenol aus verdünntem Alkohol um. — Dasselbe bildet farblose glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 187° , die sich am Licht gelb färben. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Natronlauge wird es mit dunkelgelber Farbe aufgenommen. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$	Gefunden
C	80.00	80.14 pCt.
H	6.67	6.73 »

Ueber weitere Derivate und Reactionsverhältnisse des Benzopseudocumidins wird demnächst berichtet werden.

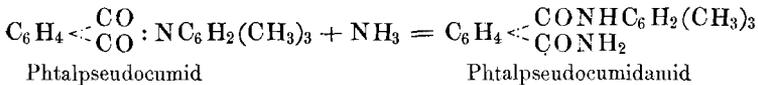
Noch sei einiger interessanter Umbildungen des Phtalpseudo-cumids gedacht.



Auffallend verschieden ist das Verhalten des Phtalcumids im Vergleich zum Phtalanil dem Ammoniak gegenüber. Mit der grössten

Leichtigkeit bildet sich beim Kochen von Phtalanil mit Alkohol und wässerigem Ammoniak das leicht lösliche Ammoniumsalz der Phtalanilsäure¹⁾. Ganz anders verhält sich das Phtalpseudocumid. Setzt man zu einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung desselben Ammoniak in geringem Ueberschuss, so erstarrt nach einigen Minuten die ganze Masse zu einem voluminösen Krystallbrei. Die so erhaltene Verbindung wird 1—2 mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in welchem sie nur äusserst schwer löslich ist, und zeigt alsdann den constanten Schmelzpunkt von 218^o, bei welcher Temperatur sie in Ammoniak und Phtalcumid zerfällt.

Das Verhalten des neuen Körpers ist ganz das eines normalen Amids, und so lag die Vermuthung nahe, dass derselbe durch eine einfache Anlagerung von Ammoniak an das Phtalcumid entstanden sei, indem aus

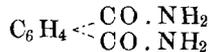


gebildet wird.

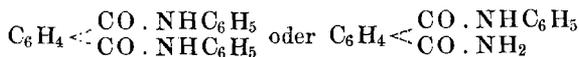
Die Analyse hat diese Voraussetzung völlig bestätigt; es wurden folgende Zahlen erhalten:

Ber. für C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂		Gefunden	
		I.	II.
C	72.34	72.21	— pCt.
H	6.38	6.64	— »
N	9.93	—	10.16 »

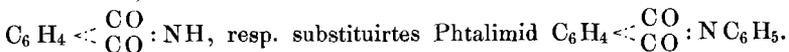
Das Phtalcumidamid ist in theoretischer Hinsicht von einigem Interesse, weil es das erste substituirte Phtalamid darstellt. Man hat sich bekanntlich bisher vergeblich bemüht, sowohl das Phtalamid



als auch ein substituirtes Phtalamid z. B.



darzustellen; man erhielt immer nur Phtalimid

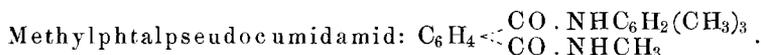


Das Phtalcumidamid ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in feinen farblosen Nadeln. Durch alkoholische Kalilösung wird es unter Ammoniakentwicklung in das Kaliumsalz der nachher zu besprechenden Phtalpseudocumidsäure übergeführt.

¹⁾ Laurent und Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 68, 34.

Durch concentrirte Schwefelsäure zerfällt es in Phtalsäure, Ammoniak und Cumidin.

Bemerkenswerth ist die Unfähigkeit des Pseudocumidins, eine Sulfonsäure zu bilden. Auch das Phtalpseudocumid wird durch concentrirte Schwefelsäure in Phtalsäure und Cumidin gespalten, ohne dass sich eine Spur einer Sulfonsäure erzeugte. — In gleicher Weise wie Ammoniak wirkt monoalkylirtes Ammoniak auf Phtalcumid ein. So entsteht aus Methylamin und Phtalcumid das

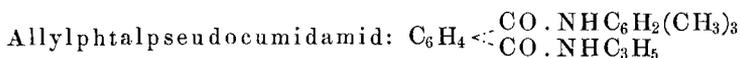


Diese Verbindung verhält sich ganz analog dem Phtalcumidamid; sie bildet feine verfilzte Nadeln (aus heissem Alkohol), ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Das Methylphtalcumidamid schmilzt unter Zersetzung bei 215°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es ebenfalls in seine Componenten gespalten.

Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung gab die folgenden Zahlen:

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C 72.97	72.82 pCt.
H 6.76	6.95 »

Es wurde ferner noch das

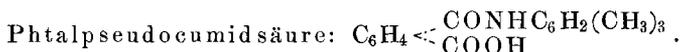


dargestellt. Auch dieser Körper schliesst sich in seinem Verhalten ganz dem Phtalcumidamid an; er zeichnet sich lediglich durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol aus, aus welchem er in rosettenförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln auskrystallisirt, die unter Zersetzung bei einer Temperatur von 179° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure regenerirt Cumidin.

Elementaranalyse:

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C 74.54	74.49 pCt.
H 6.83	7.09 »

Di- und Trimethylamin, die entsprechenden Homologen, sowie die Amine der aromatischen Reihe sind ohne Wirkung auf Phtalpseudocumid.



Erhitzt man Phtalpseudocumid eine halbe Stunde am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali, so entsteht quantitativ das Kaliumsalz der Phtalpseudocumidsäure. Man verdampft den Alkohol, verdünnt

mit Wasser und erhält auf Zusatz von Salzsäure einen voluminösen Niederschlag von Phtalcumidsäure, der mehrmals mit Wasser ausgekocht wird, um ihn von anhaftendem Chlorkalium zu befreien. Die so gereinigte Säure wird einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie in schönen farblosen Nadeln anschiesst; sie schmilzt unter Zersetzung bei 179°, indem sie sich bei dieser Temperatur in Wasser und Phtalcumid spaltet.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{17}H_{17}NO_3$	Gefunden
C 72.08	71.91 pCt.
H 6.01	6.52 »

Die Phtalcumidsäure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der Blei-, Silber-, Quecksilber- und Kupferverbindung leicht löslich in Wasser. Das Ammoniumsalz hat die Eigenschaft, schon auf dem Wasserbade Ammoniak und Wasser abzugeben und sich in das Phtalcumid zurückzuverwandeln, das durch seinen Schmelzpunkt identificirt wurde.

Durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Kali, sowie durch concentrirte Schwefelsäure wird die Phtalpseudocumidsäure in Phtalsäure und Pseudocumidin gespalten.

425. Th. Zincke und H. Thelen: Ueber Phenylhydrazinderivate des Oxynaphtochinons.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Im Anschluss an die Untersuchung über die Einwirkung primärer und sekundärer Amine auf die Chinone ist im hiesigen Institut eine Untersuchung über die Einwirkung von Hydrazinen auf die genannten Körper begonnen und hat der Eine von uns darüber bereits in einer vorläufigen Notiz berichtet ¹⁾.

Beendet ist jetzt die Untersuchung des Oxynaphtochinons und theilen wir die wichtigsten Resultate derselben in der Kürze mit.

Das Phenylhydrazin wirkt auf Oxynaphtochinon in anderer Weise ein wie Anilin; letzteres reagirt in essigsaurer Lösung, es

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1563.