

Ich beabsichtige obige Versuche nochmals zu wiederholen und die Untersuchung auch auf andere Fischarten und zwar sowohl auf Süßwasserfische als auf Seefische auszudehnen.

Schliesslich sage ich Herrn Prof. Dr. Brieger, der mich bei Ausführung dieser Arbeit auf das Liebenswertigste unterstützte und mir das Material bereitwilligst zur Verfügung stellte, meinen besten Dank.

20. S. Haller: Ueber Pseudocumidin.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 8. December 1884 von Hrn. Liebermann.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

Für ein aus der Fabrik der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation stammendes, krystallisiertes Cumidin¹⁾ hatten schon A. W. Hofmann²⁾ und dann Liebermann und v. Kostanecki³⁾ angenommen, dass es mit Schaper's Pseudocumidin⁴⁾ identisch sei und die Stellung der Substituenten $\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4 : 5$ besitze. Da aber einerseits das fabrikmässig dargestellte Cumidin technisch nicht aus Pseudocumol, sondern aus den Dimethylxyldinen gewonnen wird, und da andererseits sich durch die Arbeiten von Liebermann und Kostanecki⁵⁾ für die Constitution der Azofarbstoffe wichtige Folgerungen an diestellungsfrage des aus dem technischen Cumidin entstehenden Cumenols knüpften, so hatte mich Hr. Professor Liebermann veranlasst, der Sicherheit wegen die Constitution der technischen Base von Neuem und zwar zunächst durch Zurückführung derselben in den ihr zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu untersuchen.

Als ich zu dem Behufe Diazocumidinsulfat mit Alkohol behandelte, hatte ich indess nicht das erhoffte Pseudocumol, sondern indem die Reaction einen anderen Verlauf nahm, den Aether des Pseudocumenols⁶⁾ erhalten. Dieselbe Thatsache ist gleichzeitig auch von

¹⁾ Für die freundliche Ueberlassung grösserer Mengen dieses Cumidins bin ich Hrn. Dr. C. A. Martius zu besonderem Danke verpflichtet. L.

²⁾ Diese Berichte XV, 2895.

³⁾ Diese Berichte XVII, 882.

⁴⁾ Zeitschr. für Chemie 1867, 13.

⁵⁾ Diese Berichte XVII, 885.

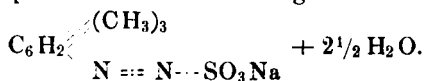
⁶⁾ Diese Berichte XVII, 1887.

A. W. Hofmann¹⁾ beobachtet worden und entspricht einer bisher zu wenig beachteten allgemeineren Reaktion des Alkohols gegen Diazoverbindungen, von welcher bereits vor längerer Zeit Wroblewsky²⁾ einige Beispiele aufgefunden hatte, die mir bei Abfassung der früheren Abhandlung entgangen waren.

Obwohl nun unterdessen Fröhlich³⁾ von anderen Betrachtungen aus für dasselbe feste Cumidin gleichfalls zu derselben Stellungannahme 1:2:4:5 gelangt war, so schien es mir immerhin doch noch nöthig, andere Wege der Darstellung des Kohlenwasserstoffs aus dieser Base zu prüfen. Zum Kohlenwasserstoff bin ich nun leicht gelangt, indem ich mich eines von Hrn. Professor Baeyer privatim Hrn. Liebermann mitgetheilten Verfahrens bediente, welches Kohlenwasserstoffe durch Behandeln der Hydrazine mit Kupfersulfatlösung zu gewinnen gestattet.

Das hier zunächst erforderliche Cumylhydrazin konnte aus dem krystallisirten Cumidin unter Benutzung des schönen, von V. Meyer und Lecco⁴⁾ angegebenen, abgekürzten Verfahrens zur Darstellung von Phenylhydrazin nicht gut erhalten werden, mit Leichtigkeit dagegen nach dem älteren von E. Fischer⁵⁾. Bei dieser Darstellung des Cumylhydrazins wurden einige schön krystallisirende Zwischenprodukte erhalten.

Diazopseudocumolschwefligsaures Natron



Dieses Salz scheidet sich beim Vermischen von Diazopseudocumolchloridlösung mit einer gesättigten Natriumsulfidlösung in reichlicher Menge als gelbe krystallinische Masse aus. Die in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz wird zur Reinigung aus der alkoholischen Lösung mit Aether gefällt, wobei sie in glänzenden, gelben Schüppchen sich ausscheidet. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt sie beim langsamen Verdunsten in wohl ausgebildeten, durchsichtigen, luftbeständigen Prismen, welche Krystallwasser enthalten. Beim Kochen mit Wasser, schneller mit Säuren, zersetzt sie sich unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Cumenol. Mit Chlorbaryum und Silbernitrat entstehen die entsprechenden, in Wasser löslichen, nadelförmig krystallisirenden Baryum- und Silbersalze. Das diazopseudo-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1917.

²⁾ Zeitschr. für Chemie (N. F.) 6, 164.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2673.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 2976.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 67.

cumolschwefligsaure Natron ist nicht explosiv und lässt sich bei 120—140° trocknen. In dem bei 140° getrockneten Natriumsalz wurde der Stickstoffgehalt durch Kochen der Substanz mit Säure bestimmt.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N_2 \cdot SO_3Na + 2\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	14.85	15.25 pCt.
	Im entwässerten Salz:	
N	10.93	11.20 »

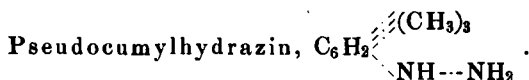
Pseudocumylhydrazinschwefligsaures Natron



Sobald sich aus der rothen Flüssigkeit das gelbe diazopseudocumolschwefligsaure Natron abgeschieden hat und bei einem Vorversuch in der darüberstehenden Flüssigkeit beim Erwärmen klar und ohne Gasentwicklung löslich ist, wird die ganze Masse auf dem Wasserbade bis zu erfolgter Lösung erwärmt, die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt, mit Essigsäure angesäuert und so lange unter beständigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Zinkstaub versetzt, bis Entfärbung eingetreten ist. Filtrirt man nun, so scheidet sich aus dem Filtrat das pseudocumylhydrazinschwefligsaure Natron in weissen, glänzenden, naphtalinartigen Blättchen aus, welche Krystallwasser enthalten. Für die Natriumbestimmung wurde das Salz bei 110° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}N_2 \cdot SO_3Na + 1\frac{1}{2}aq$
H ₂ O	10.10	9.68 pCt.
	Im entwässerten Salz:	
Na	9.31	9.19 »

Das pseudocumylhydrazinschwefligsaure Natron ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leicht dagegen in heissem Wasser. Mit Chlorbaryum erhält man das in Nadeln krystallisirende und in heissem Wasser leicht lösliche Baryumsalz. Ueber 110° erhitzt, zersetzt sich das pseudocumylhydrazinschwefligsaure Natron unter Bräunung. Es reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.



Erhitzt man das pseudocumylhydrazinschwefligsaure Natron mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser zum Sieden, setzt etwa $\frac{1}{3}$ Vol. starke Salzsäure hinzu und kühlt unter tüchtigem Umschütteln ab, so scheidet sich allmählich das salzsaure Pseudocumylhydrazin in

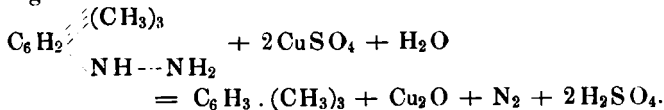
gelblichen Nadeln ab, die man durch Waschen mit Alkohol-Aether in rein weisser Form erhält.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{14}N_2 \cdot HCl$
HCl	19.25	19.62 pCt.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird beim Zusatz von Natronlauge die freie Base krystallinisch ausgefällt, welche, aus Aether umkrystallisirt, farblose bei 120° schmelzende Nadeln bildet. In Wasser ist sie so gut wie unlöslich, unlöslich auch in Alkalien, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Ligroin. Das Pseudocumylhydrazin verharzt sehr leicht.

Pseudocumol, $C_6H_3(CH_3)_3$.

Zur Ueberführung des Pseudocumylhydrazins in den Kohlenwasserstoff wurde es in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben mit der vierfachen Menge Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt und in die Mischung unter öfterem Umschütteln eine zehnpcentige Kupfersulfatlösung zutropfen gelassen; jeder Tropfen erzeugt eine rothbraune Ausscheidung, die sehr schnell wieder unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Kupferoxydul und eines braunen Oeles zerfällt. Mit dem Zusatz von Kupferlösung wurde aufgehört, sobald die Flüssigkeit dauernd eine grünlichblaue Färbung angenommen hatte. Die Reaction verläuft wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:



Destillirt man die Reaktionsmasse mit Dampf, so erhält man ein farbloses Oel, das, mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destillirt, fast gänzlich bei $169-170^{\circ}$ (corr.) siedet.

Der Siedepunkt sowohl wie die Analyse lassen es unzweifelhaft als das von Beilstein und Kögler¹⁾ im Steinkohlentheer aufgefundene und von Fittig und Ernst²⁾, Fittig und Jannasch³⁾ und Fittig und Laubinger⁴⁾ synthetisch aus den gebromten Xylole dargestellt Pseudocumol erkennen:

	Gefunden	Ber. für C_9H_{12}
C	89.87	90.00 pCt.
H	10.21	10.00 »

1) Ann. Chem. Pharm. 157, 317.

2) Ann. Chem. Pharm. 139, 187.

3) Ann. Chem. Pharm. 151, 286.

4) Ann. Chem. Pharm. 151, 286.

Zur weiteren Identificirung des so erhaltenen Pseudocumols wurde es in sein charakteristisches Trinitroderivat sowie in Monobrompseudocumol übergeführt. Beide Verbindungen besaßen genau die von den früheren Beobachtern für dieselben angegebenen Eigenschaften.

Derselbe Kohlenwasserstoff wurde auch nach einer von Merz (diese Berichte XVII, 2329 und 2341) angegebenen Methode durch Einwirkung von überschüssigem Zinnchlorür auf Diazopseudocumolchloridlösung erhalten, doch war hierbei die Ausbeute mangelhaft.

Um zur Kenntniss der Stellung der Amidgruppe im vorliegenden Pseudocumidin zu gelangen, wurde zunächst der Austausch der Amidgruppe durch Brom versucht und hierzu die neue, von Sandmeyer¹⁾ angegebene, schöne Methode benutzt. Es wurde hierdurch leicht das:

Monobrompseudocumol erhalten, welches aus Alkohol in weissen, glänzenden, in der Flüssigkeit irisirenden Schuppen krystallisirt und bei 73⁰ schmolz. Eine Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₁ Br
Br	39.99	40.20 pCt.

Diese Verbindung ist demnach identisch mit dem Monobrompseudocumol von Beilstein und Kögler²⁾.

Monochlorpseudocumol, C₉H₁₁Cl, analog dargestellt, bildet weisse, bei 70—71⁰ schmelzende und der Bromverbindung sehr ähnliche Blätter.

	Gefunden	- Berechnet
Cl	22.64	22.97 pCt.

Ferner wurde nach Sandmeyer's Angabe³⁾ das:

Durylonitril, C₆H₂.(CH₃)₃.CN, durch Einwirkung einer Lösung von Kupfervitriol und Cyankalium auf Diazopseudocumolchloridlösung dargestellt; doch liess die Ausbeute an Nitril sehr viel zu wünschen übrig. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, farblosen, bei 57.5⁰ schmelzenden Nadeln; es siedet bei 250⁰. In Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol ist es leicht löslich, unlöslich in Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ N
N	9.76	9.66 pCt.

Durylsäure, C₆H₂(CH₃)₃.COOH. Durch achtstündiges Kochen mit concentrirtem alkoholischem Kali unter Rückfluss wurde das Nitril verseift, die gebildete Säure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Die Durylsäure krystallisirte aus sehr verdünntem Alkohol beim langsamen Verdunsten in weissen

1) Diese Berichte XVII, 1633 und 2650.

2) Ann. Chem. Pharm. 137, 323.

3) loc. cit.

Nadeln, welche den von Jannasch ¹⁾ für die Durylsäure angegebenen Schmelzpunkt (149—150°) besaßen, in Alkohol und Aether leicht, in siedendem Wasser aber sehr schwer löslich waren.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$
C	72.75	73.17 pCt.
H	7.61	7.32 »

Nach diesen Versuchen ist das in Rede stehende technische Cumidin zweifellos mit dem von Schaper aus Pseudocumol dargestellten Pseudocumidin identisch. Auch für die bisher angenommene Stellung der Substituenten desselben ($NH_2:CH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:4:5$) ist durch die direkte Verknüpfung der Aminbase mit dem Brompseudocumol und der Durylsäure neues bestätigendes Material gewonnen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

21. F. Urech: Ueber die Bedeutung von Verdünnungsmittel und die Wirkung von Ingredienzüberschuss auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit im Hinblick auf die Theorie der chemischen Massenwirkung.

(Eingegangen am 15. Januar.)

I. In der von Guldberg und Waage aufgestellten statischen Gleichung für den Gleichgewichtszustand zwischen zwei entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen ist als einer der Faktoren auch die Grösse des Raumes, innerhalb welchem die Ingredientien vertheilt sind, enthalten, wodurch also ausgesagt ist, dass dieselbe neben Temperatur, Stärke der Affinität, Quantitätsverhältnissen der reagierenden Massen u. a. m. ebenfalls die Geschwindigkeit der Umsetzung mit bedinge, und wenn nicht gerade die Natur der abgeleiteten dynamischen Geschwindigkeitsgleichung, so doch den numerischen Werth von deren Geschwindigkeitsconstante ändere. Bei Anwendung von wässrigen Lösungen kann es sich betreffend des Raumes zunächst um die durch die Quantität Lösungswasser bedingte Grösse des Raumes handeln, und demgemäss wäre durch die Guldberg-Waage'sche Gleichung postulirt, dass es nicht einerlei sei für die Reaktionsgeschwindigkeit, ob man mehr oder weniger verdünnte Lösungen anwende, selbstverständ-

¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1870, 449.