

127. E. Edler: Ueber das Nitropseudocumol, Pseudocumidin und Pseudocumenol von der Stellung 1, 3, 4, 5.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 9. März: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bisher bekannten Monoderivate des Pseudocumols gehören der symmetrischen Reihe (1, 3, 4, 6) an. Um ihnen die Isomeren einer zweiten Reihe an die Seite zu stellen, habe ich in bekannter Weise das gewöhnliche Pseudocumidin acetylirt und nitriert, um nach Wiederabspaltung der Acetylgruppe das Nitropseudocumidin durch Behandlung mit salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol in ein zweites Nitropseudocumol überzuführen und aus diesem das entsprechende Pseudocumidin und Pseudocumenol zu gewinnen.

Das als Ausgangsmaterial benutzte gewöhnliche Pseudocumidin war theils das käufliche, fabrikmässig aus Dimethylxylinen gewonnene, theils war es aus Nitropseudocumol dargestellt. Die bereits anderweitig nachgewiesene Identität der nach beiden Methoden gewonnenen Produkte kann ich nach den daraus erhaltenen Derivaten bestätigen.

Das Acetpseudocumid, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{6}{NH} \cdot C_2H_3O$, ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen Nadeln, die bei 161° schmelzen.

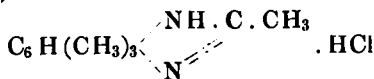
Das Nitroacetpseudocumid, $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{NO_2} \cdot \overset{6}{NH} \cdot C_2H_3O$, krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, schwach gelblichen Prismen. Es ist in Aether fast unlöslich und schmilzt bei $193-194^\circ$.

Das Nitropseudocumidin, $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{NO_2} \cdot \overset{6}{NH_2}$, scheidet sich beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in grossen, rothen, triklinen Krystallen ab. Seine kalt gesättigte alkoholische Lösung wird durch Wasser milchig getrübt, worauf sich die Verbindung allmählich in langen, hellrothen Nadeln ausscheidet. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $46-47^\circ$. Sie ist in Aether sehr leicht löslich.

Das Nitropseudocumol, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{NO_2}$, destillirt mit Wasserdämpfen als schwach gelbliches Oel, welches in der Kälte zu grossen, derben Prismen erstarrt. Der Schmelzpunkt lag nach wiederholtem Umkrystallisiren und Auspressen zwischen Fliesspapier bei 20° .

Um die Constitution dieser Verbindungen zu bestimmen, reducirte ich zunächst das Nitroacetpseudocumid mittelst Zinn und Eisessig.

Das salzsaure Salz der erhaltenen Base entsprach in seinem Chlorgehalt (16.66 pCt.) der Formel eines Condensationsprodukts,



(berechnet 16.86 pCt. Chlor).

Selbst durch tagelanges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge gelang es nicht, die Acetylgruppe daraus abzuspalten.

Schon aus der Bildung dieses Condensationsprodukts liess sich schliessen, dass sich in dem Nitropseudocumidin die Nitrogruppe zur Amidogruppe in der Orthostellung befinde.

Das durch Reduktion des Nitropseudocumidins selber erhaltene Pseudocumylendiamin, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{NH}_2)_2$, zeigte in der That nicht die Eigenschaften eines Meta-, sondern die eines Orthodiamins. Es ist sehr leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht auch in heissem Wasser löslich. Aus letzterem krystallisirt es in farblosen Blättchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 90° .

Eine sehr verdünnte Lösung seines salzsauren Salzes färbte sich durch Eisenchlorid intensiv roth. Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure gab mit salpetrigsaurem Natron nur eine schwach bräunliche, beim Erwärmen verschwindende Färbung. Das trockene, ganz neutrale salzsaure Salz entwickelte beim Erhitzen mit Benzaldehyd im Wasserbad Salzsäure. (Vergl. Ladenburg, diese Berichte XI, S. 600 und 1650.)

Das oben beschriebene zweite Nitropseudocumol wurde nun mittelst Eisenfeile und Essigsäure reducirt. (Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure resultirte zum Theil ein gechlortes Produkt.)

Das Pseudocumidin, $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{5}{\text{N}}\text{H}_2$, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen Krystallmasse. Schmelzpunkt 36° .

Sein salpetersaures Salz ist viel leichter löslich, als das des gewöhnlichen Pseudocumidins. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättern.

Das salzsaure Salz krystallisirt in feinen, verfilzten, wasserfreien Nadeln, das schwefelsaure in kleinen, kurzen, wasserfreien Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, das in kaltem Wasser ebenfalls ziemlich schwer lösliche oxalsaure Salz in grossen, farblosen Blättern.

Das aus diesem Pseudocumidin gewonnene

Pseudocumenol, $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{5}{\text{O}}\text{H}$, schmilzt bei 93° .

Sein Dibromderivat, $\text{C}_6 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{5}{\text{O}}\text{H} \cdot \overset{2}{\text{Br}} \cdot \overset{6}{\text{Br}}$, krystallisirt aus heissem Alkohol in langen Nadeln, die bei $148-149^\circ$ schmelzen.