

durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Base $C_6H_4(NH_2)N \equiv N \dots C_6H_4N(CH_3)_2$, die man als Dimethylazylin bezeichnen könnte, und die von Meldola durch Einwirkung von Diazoparanitrobenzol auf Dimethylanilin und nachheriger Reduktion erhalten wurde. Es ist dies eine weitere Bestätigung der Formel.

Die Azyline sind mit den Chrysoïdinen isomer, und die oben beschriebene Bildungsweise derjenigen der Chrysoïdine ganz analog. Die Grundsubstanz dieser Klasse, das symmetrische Diamidoazobenzol, welches man kurzweg als Azylin bezeichnen könnte, wurde zuerst von Mixer¹⁾ aus Nitracetanilid durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkali und Entacetylierung erhalten, später von Nietzki²⁾ aus der Diazoverbindung des Monacetylphenylendiamins und Anilin.

Ich habe es neuerdings auch aus Paranitroamidoazobenzol, $C_6H_4(N^4O_2)N^1 = N^1 \dots C_6H_4NH_2^2$, erhalten, im Laufe einer gemeinschaftlich mit Hrn. Felix Binder ausgeführten Untersuchung über Diazoamido- und Amidoazoverbindungen, die demnächst in diesen Berichten erscheinen wird.

Wie die Chrysoïdine besitzen die Azyline färbende Eigenschaften, jedoch scheint es mir in Anbetracht ihrer verhältnissmässig kostspieligeren Darstellungsweise unwahrscheinlich, dass sie je praktische Verwendung finden werden.

227. E. Nölting und Thiébaud Baumann: Ueber Derivate des krystallisirten Pseudocumidins.

(Eingegangen am 16. April.)

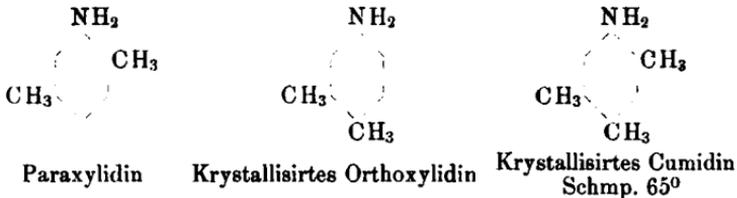
Schaper³⁾ stellte zuerst durch Nitriren von Pseudocumol ein festes Mononitroprodukt und aus diesem durch Reduktion ein bei 62° schmelzendes Cumidin dar. Die Berliner Actiengesellschaft patentirte seither ein Verfahren, ein krystallisirtes Cumidin aus dem durch Erhitzen von Xylidinchlorhydrat mit Methylalkohol auf 300° erhaltenen technischen Amidotrimethylbenzol zu isoliren. Hof-

¹⁾ Diese Berichte XVI, S. 2927.

²⁾ Diese Berichte XVII, S. 343.

³⁾ Zeitschrift für Chemie N. F., III (1867), S. 12. Beim Nitriren mit Salpetersäure allein erhielt Schaper nur ein festes Nitroprodukt. Beim Ni-

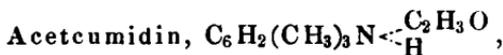
mann¹⁾ untersuchte diesen Körper, stellte eine Anzahl Abkömmlinge desselben dar und machte die Identität mit dem Schaper'schen Produkte höchst wahrscheinlich. Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Forel²⁾ dasselbe Cumidin durch Umlagerung sowohl von Paraxylidin wie von festem Orthoxylydin erhalten, wodurch die Constitution desselben festgestellt ist.



Zu der gleichen Constitutionsformel sind auch kürzlich auf anderem Wege Froelich³⁾ und Haller⁴⁾ gekommen.

Wir haben zu verschiedenen Zwecken grössere Mengen krystallisirten Cumidins, das wir der Güte des Hrn. Glaser, Direktor der Badischen Anilin- und Sodafabrik, verdanken, verarbeitet, und auch aus reinem Pseudocumol das Schaper'sche Derivat dargestellt. Ein genauer Vergleich der Basen, der Acetylderivate, der Cumenole, der Azoverbindungen bestätigte die Identität der auf verschiedene Weise erhaltenen Verbindungen.

Durch Ersetzung der Amidogruppe durch Brom erhielten wir Monobrompseudocumol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, identisch mit dem direkt aus Pseudocumol erhaltenen, welches Durol liefert. Hierdurch erhält auch die Formel des Durols als 1.2.4.5-Tetramethylbenzol, die bisher auf etwas complicirtem Wege abgeleitet war, eine neue Bestätigung.



bildet sich leicht durch Kochen der Base mit Eisessig. Weisse Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich sind und bei 161° schmelzen. Acetmesidin ist weit schwerer löslich und schmilzt bei 210°.

	Berechnet	Gefunden
N	7.70	7.96 pCt.

tiren mit Salpeterschwefelsäure bildet sich neben dem festen noch ein flüssiges, aus welchem ein ebenfalls flüssiges Pseudocumidin entsteht. Ueber dasselbe soll später berichtet werden.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2895.

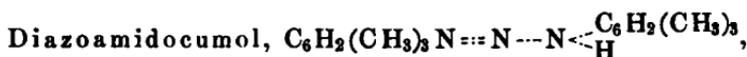
²⁾ Die betreffende Arbeit, die bereits in den Sitzungsberichten der Société Industrielle erschienen ist, werde ich demnächst auch hier veröffentlichen. N.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2673.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 92.

Amidoazocumol.

Da in dem Cumidin die Parastelle gegenüber dem Amid durch Methyl besetzt ist, schien es uns von Interesse, die Darstellung einer Amidoazoverbindung zu versuchen.



erhält man leicht auf folgende Weise: 10 g Cumidin werden gelöst in 18 g 30procentiger Salzsäure und 500 g Wasser. Zu der mit Eis gekühlten Lösung fügt man 5 g Natriumnitrit in concentrirter Lösung hinzu. Das Diazocumol wird sodann in eine eisessigsäure Lösung von 10 g Cumidin eingetragen, die mit etwa 12 g Natriumacetat versetzt ist. Nach einiger Zeit wird das Diazoamidocumol abfiltrirt, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Zur Umlagerung ist es genügend rein; zur Analyse wird es aus Aether umkrystallisirt, woraus es sich in hellgelben, bei 130.5° unter Zersetzung schmelzenden Tafeln abscheidet. Es löst sich leicht in Aether, Benzol, Aceton, weniger in Alkohol.

	Berechnet	Gefunden
N	14.94	15.40 pCt.

Liebermann und von Kostanecki¹⁾, die das Diazoamidocumol ebenfalls in Händen gehabt haben, geben den Schmelzpunkt zu 114° an, was wahrscheinlich auf einem Druckfehler beruht.

Zur Umlagerung in Amidoazocumol erwärmt man

20 g Diazoamidocumol
40 g Cumidin
13 g Cumidinchlorhydrat

während etwa 4 Stunden auf 60—80°. Im Anfang entwickelt sich ein wenig Stickstoff. Man fügt sodann die zur Sättigung der Salzsäure nöthige Menge Alkali hinzu, und destillirt das überschüssige Cumidin mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird in Aether gelöst und die Amidoazoverbindung als Chlorhydrat durch gasförmige Salzsäure ausgefällt. Dasselbe bildet ein orangegelbes krystallinisches Pulver, welches schon beim Liegen an der Luft die Salzsäure theilweise verliert; durch Wasser wird es vollständig in Salzsäure und die freie Amidoazoverbindung zersetzt. Letztere krystallisirt aus Alkohol in orangenen Blättchen, die bei 138—139° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton, weniger in Alkohol woraus sie sehr gut krystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel: $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{N}::\text{N} \cdots \text{C}_6\text{H} . (\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 884.

	Berechnet	Gefunden
N	14.94	15.45 pCt.

Ein reines Chloroplatinat zu erhalten gelang uns nicht. Das Chlorhydrat löst sich in Phenol mit gelbbrauner Farbe. Die Amidoazoverbindungen, in welchen die $N \equiv N$ - und die Amidogruppe in Para stehen, lösen sich roth oder rothviolett, die Orthoamidoazoverbindungen (diejenigen des Paratoluidins, des α -Metaxylidins und des α -Orthoxylidins, die einzigen bis jetzt bekannten) dagegen grün. Immerhin gehört jedoch, wie aus Nachfolgendem zu ersehen ist, das Amidoazocumol zur Klasse der Orthoamidoazokörper. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure zerfällt es in Cumidin und Cumylendiamin, $C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2$, die sich durch fraktionirte Destillation und Krystallisation trennen lassen. Auf diese Weise verliert man jedoch ziemlich viel Substanz. Da das Diamin ziemlich beständig ist, kann man vortheilhafter aus dem Gemisch das Cumidin mit Dampf abtreiben, aus dem Rückstand das Diamin mit Aether ausziehen, mit Salzsäure ausfällen, aus dem Chlorhydrat die Base von Neuem mit Natriumbicarbonat in Freiheit setzen und durch Krystallisation oder Sublimation reinigen. Das Diamidocumol bildet schöne weisse Nadeln, die sich an der Luft vollständig unverändert halten und bei $90-92^\circ$ schmelzen. Es ist kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

	Berechnet	Gefunden
N	18.66	19.03 pCt.

Durch Eisenchlorid wird die salzsaure Lösung rothbraun gefärbt; beim Erwärmen tritt Chinongeruch auf, und mit den Wasserdämpfen destillirt ein gelber chinonartiger Körper, der sich in Soda mit violetter Farbe löst, wie das von Fittig und Siepermann¹⁾ aus Diamidomesitylen erhaltene Oxyxylochinon. Sonst giebt es keine der charakteristischen Reaktionen der Meta- oder Paradiamine. Das Chlorhydrat mit Benzaldehyd erwärmt, entwickelt Salzsäure (Ladenburg's Aldehydinreaktion der Orthodiamine). Es dürfte demnach keinem Zweifel unterliegen, dass dem Cumylendiamin die Constitution $C_6H \cdot (CH_3)_{1,2,4} (NH_2)_{5,6}$ zukommt, und das Amidoazocumol zu der Klasse der Orthoamidoazoverbindungen gehört.

Wir beabsichtigen auch die Azoverbindungen des Pseudocumenols zu studiren und hatten bereits das Phenyl-azo-Pseudocumenol $C_6H_5N \equiv N \cdot C_6H(CH_3)_3OH$ dargestellt, als die Abhandlung von Liebermann und Kostanecki, in der mehrere Körper dieser Klasse be-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm.: 180, 133.

geschrieben sind, erschien. Wie Liebermann und Kostanecki erhielten wir obigen Azokörper in rothen, bei 93° schmelzenden Nadeln. Wir haben unsere Versuche folglich nicht weiter geführt.

Ueberführung des Cumidins in Amidotetramethylbenzol.

Erhitzt man salzsaures Cumidin mit einem Molekül Methylalkohol zuerst 10 Stunden auf 200°, sodann 10—12 Stunden auf 300°, so erhält man eine flüssige primäre Base, die zum grössten Theil zwischen 245 und 250° (uncorrigirt) siedet. Nach mehrmaligem Fractioniren ist der Siedepunkt 250° (Thermometer ganz im Dampf; B = 740). Im Kältegemisch erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse.

Das Chlorhydrat bildet schöne, weisse, in Wasser leicht, in Salzsäure schwer lösliche kleine Prismen. Das Chloroplatinat bildet gelbe Täfelchen, deren Platingehalt beweist, dass ein Tetramethylamidobenzol $C_6H(CH_3)_4NH_2$ vorliegt.

	Gefunden	Berechnet
Pt	27.74	27.67 pCt.

Die Acetverbindung $C_6H(CH_3)_4N \cdot \frac{C_2H_3O}{H}$ bildet schöne, weisse, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die bei 210—211° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	7.32	7.50 pCt.

Ueberführung des Mesidins in Amidotetramethylbenzol.

Salzsaures Mesidin liefert unter den gleichen Bedingungen eine mit der aus Cumidin erhaltenen identische Base, deren Chlorhydrat und Chloroplatinat wir mit der vorigen verglichen und analysirt haben.

Ber. für $C_6H(CH_3)_4NH_2HCl$		Gefunden
Cl	19.13	19.04 18.98 pCt.
Ber. für $[C_6H(CH_3)_4NH_2HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	27.74	27.65 pCt.

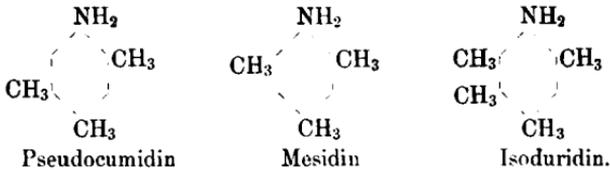
Die Acetverbindung schmolz ebenfalls bei 210—211°.

Diese Tetramethylamidobenzole sind jedenfalls identisch mit demjenigen, welches Hofmann¹⁾ kürzlich aus den höher siedenden Nebenprodukten der Darstellung des krystallisirten Cumidins erhalten hat.

¹⁾ Diese Berichte XVII (1884), S. 1912.

Wir haben unsere beiden Basen durch Diazotirung in die entsprechenden Phenole übergeführt, die bei 80--81° schmelzen, wie das von Hofmann erhaltene Tetramethylphenol.

Da die Base gleichzeitig aus dem Cumidin und dem Mesidin entsteht, muss sie ein Derivat des Isodurols sein, und kann als Isoduridin bezeichnet werden.



Mülhausen i./E., Ecole de Chimie.

228. E. Nölting und Thiébaud Baumann: Ueber die Bildung von Chinonen aus paramethylirten Aminen.

(Eingegangen am 16. April.)

Es wird im Allgemeinen angenommen dass bei der Oxydation nur solche Amine Chinone liefern können, welche die Parastellung dem Amid gegenüber unbesetzt haben.

Eine Ausnahme bildet wohl nur das Dianidomesitylen von Fittig und Siepermann¹⁾, welches unter Elimination eines Methyls und gleichzeitiger Ersetzung einer Amid-Gruppe durch Hydroxyl in Oxylochinon übergeht:



Wir haben einige Beobachtungen gemacht, aus welchen hervorgeht, dass selbst bei paramethylirten Aminen die Chinonbildung eine allgemeine ist, besonders wenn man eine grosse Menge des Oxydationsmittels anwendet. Namentlich bei den höher methylirten Amidobenzolen ist die Ausbeute eine reichliche.

Die angewendeten Verhältnisse waren ungefähr die folgenden:

Base	5 g
Schwefelsäure von 66° Bé.	25 g
Wasser	500 g
Chromsäure	15 g.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 133.