

nicht in Erfüllung, vielmehr resultirte bei diesen Versuchen stets ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen.

Was das campholensaure Calcium selbst anbelangt, so habe ich dieses Salz durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von in Wasser suspendirtem Aetzkalk und Campholensäure erhalten. Der entstandene Niederschlag wurde aus stark verdünntem Weingeist umkrystallisirt. So wurden lange, glänzende, weisse Nadeln gewonnen, denen der Analyse zufolge die Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ zukommt.

0.1545 g Substanz gaben 0.0561 g CaSO_4 .

	Gefunden	Berechnet
Ca	10.69	10.69 pCt.

Das Salz war in Wasser schwer löslich und zersetzte sich beim Kochen mit demselben.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

440. Walfried Engel: Ueber ein neues Cumidin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I No. DC.]

(Eingegangen am 10. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann beabsichtigte ich, einige nicht bekannte Mesidinderivate darzustellen; zu dem Zweck stand mir Rohcumidin zur Verfügung, welches aus der Fabrik der Gesellschaft für Anilinfabrikation in Rummelsburg herstammte. Dieses Material war durch Einwirkung von salzsaurem Xylidin und Methylalkohol, welche 24 Stunden bei 20 Atmosphären auf 250° erhitzt wurden, bereitet und bildete eine dunkle, ölige Flüssigkeit. Nach Angabe von Eisenberg¹⁾ wurde es mit Salzsäure behandelt, die feste Krystallmasse abgepresst, die salzsauren Salze mit Natronlauge übersättigt und Wasserdampf eingeleitet. Das übergegangene fast farblose Oel war leichter als Wasser und wurde nach dem Trocknen mehrmals fractionirt. Die Fraction von ca. 225 bis 227°, welche nach Eisenberg das Mesidin sein sollte, wurde durch ca. 12 stündiges Kochen mit Eisessig in die Acetverbindung übergeführt, die erkaltete feste Krystallmasse durch Pressen von dem noch nicht angegriffenen Oele befreit und aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt; dabei erhielt ich

wie Eisenberg zwar Acetmesidid, jedoch in so geringer Menge, dass ich mich einer Untersuchung der rückständigen Mutterlauge zuwandte. Aus ihr liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser ein constant bei 112° schmelzendes Acetylproduct isoliren. Die nämliche Verbindung krystallisirte aus, als ich Rohcumidin acetylirte, die Krystallmasse abpresste, mit kochendem Wasser auszog und die Lösung erkalten liess. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{11}H_{15}NO$	I.	II.
C	74.58	75.00	74.83 pCt.
H	8.47	9.00	8.59 »

Aus der neuen Acetverbindung, deren Darstellung ausserordentlich viel Zeit in Anspruch nahm, entsteht durch Destillation mit festem Kalihydrat ein neues Cumidin, welches nach mehrmaliger Fractionirung den Siedepunkt $223-224^{\circ}$ zeigt.

Das Chlorhydrat hat die Formel $C_9H_{13}N \cdot HCl$.

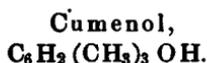
	Berechnet	Gefunden
Cl	20.70	20.38 pCt.

Es ist leicht in Wasser löslich, fast unlöslich in concentrirter Salzsäure und krystallisirt in weissen Nadeln. Mit Platinchlorid giebt es ein nadelförmiges Platindoppelsalz, welches nicht in Wasser und Aether, und etwas in heissem Alkohol löslich ist, sich aber aus Alkohol nicht umkrystallisiren lässt, da sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von metallischem Platin trübt.

Das Nitrat ist schwerer löslich als das Sulfat der Base; beide krystallisiren.

Ein Versuch, aus dem Gemenge der Cumidine durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure die neue Base zu isoliren, misslang, da selbst nach langem Stehen nur unbedeutende Mengen sich ausschieden und diese noch mit salpetersauren Salzen anderer Cumidine zu sehr verunreinigt waren.

Ebenso erfolglos blieb der Versuch, die neue Base durch Fractioniren aus Rohcumidin rein darzustellen.



Die stark verdünnte Lösung des neuen Cumidins in Schwefelsäure wird nach und nach mit der berechneten Menge Kaliumnitrit unter Kühlung versetzt. Darnach wird erwärmt, das entstandene Cuménol mit Wasserdampf übergetrieben und von ev. vorhandenem Cumidin mittelst Salzsäure befreit.

Im Kolben bleiben gewisse Mengen theerartiger Producte zurück, welche nicht weiter untersucht wurden.

Das ätherische Extract des Destillates hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers ein öliges Product, welches, über Chlorcalcium getrocknet und durch mehrfaches Fractioniren gereinigt, bei 216 bis 218° siedet.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_{12}O$	Gefunden
C	79.41	79.01 pCt.
H	8.82	8.87 »

Auch dieses Phenol giebt wie seine Isomeren mit Eisenchlorid keine Färbung; von letzteren sind die den drei bekannten Cumidinen entsprechenden dargestellt worden, nämlich:

Mesitol¹⁾, welches bei 68° bis 69° schmilzt und bei 219.5° siedet; Pseudocumenol, welches nach Reuter²⁾ bei 60° schmilzt und bei 240° siedet, nach Auwers³⁾ ist sein Schmelzpunkt 73°, sein Siedepunkt 232°; endlich ein Pseudocumenol, von Edler⁴⁾ dargestellt, vom Schmelzpunkt 93°.

Mononitroacetamid,
 $C_8H(CH_3)_3(NO_2).NH.(COCH_3)$.

Die Acetverbindung wird nach und nach, indem man Erwärmung vermeidet, in ca. 5—6 Theile rauchender Salpetersäure eingetragen und die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit auf Schnee oder in viel kaltes Wasser gegossen; es scheidet sich eine harzige Masse aus, welche aus ihrer alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser krystallinisch ausfällt und nach mehrfachem Umkrystallisiren in schönen, mattgelben, bei 131° schmelzenden Nadeln anschießt.

Die Analyse zeigt, dass ein Mononitroacetamid vorliegt.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
N	12.61	12.80 pCt.

Dasselbe ist in heissem Wasser sehr schwer, in Aether leichter, in Alkohol sehr leicht löslich. Es ist isomer mit Nitroacetmesidid, welches nach Ladenburg⁵⁾ bei 191°, nach Ledoux⁶⁾ bei 182° schmilzt, und mit Nitroacetpseudocumid⁷⁾, welches bei 193—194° schmilzt.

¹⁾ Biedermann und Ledoux, diese Berichte 8, 59; Ledoux, diese Berichte 8, 250; Jacobson, Ann. Chem. Pharm. 195, 268.

²⁾ Diese Berichte 11, 29.

³⁾ Diese Berichte 17, 2976.

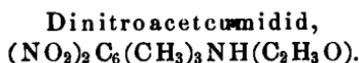
⁴⁾ Diese Berichte 5, 630.

⁵⁾ Diese Berichte 7, 1133.

⁶⁾ Inaug.-Dissert., Göttingen 1875.

⁷⁾ Edler, diese Berichte 18, 629.

Aus dem neuen Mononitroacetproduct wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure ein goldgelber Körper, anscheinend ein Nitrocumidin, erhalten.



Nitrirt man das Acetcumidid mit mindestens 20 Theilen rauchender Salpetersäure, so fällt beim Eingiessen der Lösung in viel kaltes Wasser sofort ein fast weisses, krystallinisches Product aus, welches nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol einen constanten Schmelzpunkt bei 204° zeigt.

Die Analyse ergibt, dass dieser Körper ein Dinitroacetcumidid ist.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$	Gefunden
C 49.44	49.66 pCt.
H 4.87	5.44 »

Dasselbe krystallisirt in fast farblosen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und fällt beim Erkalten der Lösung aus.

Von den isomeren Körpern ist nur das entsprechende Derivat des Mesidins dargestellt worden, welches nach Ladenburg¹⁾ bei 275° , nach Ledoux²⁾ bei 276° schmilzt.

Dinitroacetcumidid liefert, mit viel concentrirter Salzsäure gekocht, goldgelbe, feine, nadelförmige Krystalle, welche nicht in Wasser, schwer in Aether, besser in Alkohol und Eisessig löslich sind, bei 78° schmelzen und anscheinend Dinitrocumidin darstellen; sie lösen sich beim Kochen in Salzsäure, fallen aber schon beim Erkalten wieder aus. Dinitromesidin hat den Schmelzpunkt $193 - 195^\circ$ ³⁾.



Wässrige Lösungen des salzsauren Cumidins und cyansauren Kaliums werden vermischt; sofort fällt ein voluminöser weisser Niederschlag, der in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol, beim Umkrystallisiren aus letzterem in schönen, weissen Nadeln erhalten werden kann. Die Analyse zeigt, dass hier ein Monocumylharnstoff vorliegt.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C 67.40	66.99 pCt.
H 7.87	8.33 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 167.

²⁾ Inaug.-Dissert., Göttingen 1875.

³⁾ Fittig, Ann. Chem. Pharm. 141, 138; Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 179, 167.

Der Körper zersetzt sich bei etwa 227° ohne zu schmelzen: dabei entwickelt sich Ammoniak und eine weisse Krystallmasse sublimirt, welche nicht in Wasser und Aether und nur in verhältnissmässig grossen Mengen heissen absoluten Alkohols löslich ist.

Der Analyse zufolge ist die neue Substanz

Dicumylharnstoff, $\text{CO}[\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	77.03	76.72 pCt.
H	8.11	8.50 »

Er krystallisirt in schönen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt über 290° liegt. In der Mesidinreihe ist nur der Dimesitylharnstoff¹⁾ bekannt.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Cumidin.

In der Absicht, einen Sulfoharnstoff des neuen Cumidins darzustellen, löste ich etwa 5 g der Base mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und erhitzte dieses Gemisch auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler; es entwich langsam Schwefelwasserstoff. Nach 30 Stunden wird der Schwefelkohlenstoff verdunstet; es verbleibt eine dickflüssige, durchsichtige, harzige Masse, die nach 24stündigem Stehen noch keine Veränderung zeigt; jedoch schieden sich im Laufe des zweiten Tages einige Krystalle aus, worauf die ganze Masse in ca. einer halben Stunde erstarrte. Die prismatischen Krystalle sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol, aus welchem umkrystallisirt sie einen constanten Schmelzpunkt bei 146° zeigen.

Wie eine Schwefelbestimmung ergab, ist diese Substanz ein

Dicumylsulfoharnstoff, $\text{SC}(\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)$.

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
S	10.26	10.32 pCt.

Die mit vorliegendem Körper isomere Verbindung Dimesitylthioharnstoff¹⁾ schmilzt bei 196°.

Schon beim Kochen mit Wasser zersetzt sich der Dicumylsulfoharnstoff, indem ein anisähnlicher Geruch auftritt. Erhitzt man Dicumylsulfoharnstoff mit concentrirter Salzsäure, so entsteht neben Cumidinchlorhydrat ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Product, welches offenbar ein Cumylsenföl darstellt, da es mit Cumidin zum ursprünglichen Dicumylsulfoharnstoff zusammentritt. Mesitylsenföl¹⁾ schmilzt bei 64°.

¹⁾ Eisenberg, Inaug.-Dissert., Berlin 1882.