

mischungen. Aber wenn auch die Kupferreduction die Genauigkeit der Polarisation nicht erreicht, die Fehling'sche Lösung noch weniger als die Kupferkaliumcarbonatlösung, so ist doch sehr zu rathen, eine Kupferlösung, deren Reductionsvermögen mit der Soxhlet'schen Invertzuckerlösung bestimmt ist, nicht ohne Weiteres für den Clerget-Herzfeld'schen Invertzucker anzuwenden. Auch führt das Verdünnen concentrirter Zuckerlösungen durch Abmessen mit Pipetten, in Folge der grösseren Adhäsion dieser Lösungen an den Gefässwänden, zu Fehlern, welche $\frac{1}{2}$ pCt. des Werthes und mehr ausmachen können.

Hannover, technisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

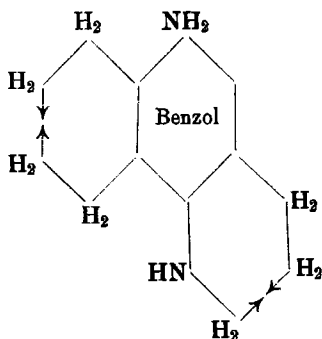
261. Eugen Bamberger: Ueber 1, 2, 4 Trimethyl-*p*-phenylen-diamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. Mai.)

Die Veranlassung zur Darstellung dieser Base war die folgende:

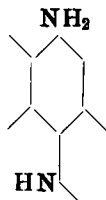
Ich habe kürzlich ein paraamidirtes aromatisches Octohydro- α -naphtochinolin erhalten, welchem die Formel



zu geben ist. Eigenschaften und Darstellungsweise dieser Substanz werden demnächst im Zusammenhang mit Anderem ausführlich mitgetheilt werden.

Obwohl der Form nach ein Derivat des Naphtochinolins, gehört dieselbe ihren wesentlichen Functionen nach unzweifelhaft zu den Para-

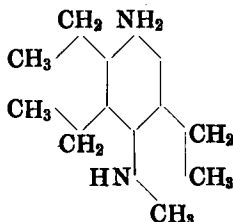
diaminen des Benzols. Die durch Pfeile markirten »Ringe« sind in Wirklichkeit ringförmige (alicyclische) Seitenketten; die Base functionirt daher wie ein vierfach alkylirtes Paraphenyldiamin:



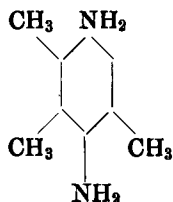
In der That zeigt sie die typische Tolylenblau-, Tolylenroth- und Indophenolreaction. Andere Paradiaminreactionen — wie die Indamin- und Safraninfärbung — blieben aus, wieder andere — wie die Thioninfärbung, welche in diesem Falle tiefcarmoisinroth ist — zeigten sich wesentlich modificirt.

Die Erklärung für diese Abweichungen von der Norm konnte nur in der grossen Zahl (alicyclischer) Seitenketten liegen, mit welchen das Molekül des *p*-Amidooktohydro- α -naphtochinolins belastet ist. Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu prüfen, war daher die Darstellung eines stark mit Alkylen beschwerten Paraphenyldiamins nothwendig.

Die Herstellung des rationellsten Vergleichsobjects



ist zur Zeit nicht ausführbar; man musste sich daher mit einem, dem amidirten Hydronaphtochinolin — seinem Bau nach — etwas ferner stehenden Paradiamin begnügen und wählte als solches den in der Ueberschrift bezeichneten Körper, dessen Formel

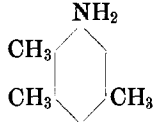


erkennen lässt, dass er für vorliegende Zwecke nicht unbrauchbar ist.

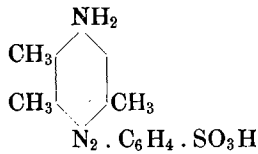
Wie zu erwarten war, zeigte auch diese Base — obwohl unzweifelhaft ein Paradiamin des Benzols — in ihren Farbreactionen

gewisse Abweichungen von der Norm; auch hier erzeugte Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff eine rothe Färbung und auch hier versagte die Saffraninreaction.

Zur Darstellung des trimethylirten *p*-Phenylendiamins ging ich vom sogenannten asymmetrischen Pseudocumidin (Schmelzpunkt 36°) aus,



welches Edler ¹⁾ vor längerer Zeit aus gewöhnlichem symmetrischen Pseudocumidin durch Acetylirenen, Nitriren etc. dargestellt hat. Von diesem kostbaren Ausgangsmaterial standen mir Dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Michaelis 0.5 g des Originalpräparates zur Verfügung. Ich führte dieselben mit Hilfe von diazotirter Sulfanilsäure in den Azofarbstoff



über und gewann aus diesem auf bekanntem Wege das gesuchte Paradiamin, dessen grosse Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit das Arbeiten mit so geringfügigen Quantitäten, wie sie mir zur Verfügung standen, wesentlich erleichterte.

1, 2, 4 Trimethyl-p-phenylendiamin.

0.5 g asymmetrisches Pseudocumidin wurden in stark verdünntem Alkohol gelöst und mit 0.4 g unter Wasser fein verriebener Diazobenzolsulfosäure versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bald orange-roth und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem krystallinischen Magma. Nach eintägigem Stehen wurde es — zur Entfernung etwa zurückgebliebener Base — mit verdünnter Salpetersäure versetzt, abgesaugt und mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der Farbstoff stellt nach dem Trocknen eine rothbraune, prächtig bronzeglänzende Krystallmasse dar, welche mit Wasser geschüttelt metallartig flimmernde Blättchen erkennen lässt. Er löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol — mit orangerother Farbe; ebenso wird er von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Durch Chlornatrium wird er in rothbraunen Flocken ausgesalzen. Alkalien lösen die Farbsäure mit dunkel himbeerrother Farbe auf; die Salze können ebenso wie die

¹⁾ Diese' Berichte XVIII, 630.

freie Säure durch Chlornatrium in krystallinischen Flocken abgeschieden werden.

Zum Zweck der Reduction wurde die Farbsäure — ohne vorher getrocknet zu werden — in kochendem Wasser suspendirt und so lange mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung versetzt, bis die Flüssigkeit klar und farblos war. Die erkaltete Lösung wurde mit Natronlauge vermischet und wiederholt ausgeäthert. Der Aether hinterliess das gesuchte Diamin in glänzenden, wawellitartig angeordneten Nadelgruppen. Zur Reinigung werden sie mit Ligroïn ausgekocht und aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise prachtvoll diamantglänzende, silberweisse flache Nadeln; aus reinem Aether schiessen dendritisch verwachseue, seideglänzende feine Prismen an.

Trimethyl-*p*-phenylendiamin schmilzt bei 78°, ist in Ligroïn — selbst kochendem — schwer, ziemlich leicht in Wasser, kaum in Natronlauge, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich. Beim Erwärmen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht äusserst leicht das betreffende Chinon, welches aus erkaltendem Wasser in prächtig glänzenden, goldgelben Nadeln krystallisirt und wie Benzochinon riecht.

Die Reactionen des *p*-Diamins sind folgende:

1. Mit Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid tritt eine intensive, dunkel orangerothe Färbung auf (Thionin).

2. Mit Essigsäure, salzsaurem Anilin und Kaliumbichromat tiefgrüne Indaminfarbe; beim Kochen wird die Lösung grünlich braun, dann rothbraun, und riecht intensiv nach Chinon. (Kaum als Saffranreaction zu bezeichnen.)

3. Mit Essigsäure, etwas essigsaurem Natrium, salzsaurem *m*-Tolylendiamin und verdünntem Eisenchlorid tiefes Blau (Tolylenblau); versetzt man die Lösung mit Ammoniak, so geht beim Schütteln das (durch Eisenoxydul gebildete) Leukoblau in den Aether und kann demselben durch essigsaures Wasser wieder entzogen werden. Diese essigsäure Lösung färbt sich an der Luft wieder blau; versetzt man sie mit Salzsäure bis zum Verschwinden der blauen Farbe (bis zur Bildung des zweiseäurigen, braunen Salzes) und kocht anhaltend, so wird sie intensiv roth (Tolylenroth). Durch Ammoniak fällt die freie Eurhodinbase in gelben Flocken, welche mit blassgelber Farbe und schwacher goldgelber Fluorescenz in Aether aufgenommen werden. Verdünnte Salzsäure entzieht die Base der ätherischen Lösung; die wässrige Schicht ist himbeerfarbig.

4. Die wässerige Lösung der Base scheidet mit einer alkalischen α -Naphtollösung nach einigem Stehen an der Luft einen blauen Niederschlag ab, welcher mit blauvioletter Farbe in Aether löslich ist; gleiche Reaction sofort auf Zusatz von Ferridcyankalium (Indophenol).

Hr. Professor Witt hatte die Güte, die angegebenen Farbreactionen ebenfalls anzustellen und zu bestätigen. Eine Stickstoffbestimmung, welche mit dem Trimethylphenylendiamin ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

0.1103 g lieferten 19.5 ccm Stickstoff. Kohlenstoff = 715 mm. Schmelzpunkt = 17⁰.

Ber. für $C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2$	Gefunden
N 18.66	19.27 pCt.

262. A. Töhl: Synthese des *p*-Propyltoluols und des *p*-Isopropyltoluols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die überraschende Abhandlung von O. Widman¹⁾ über die Constitution des Cymols veranlasste mich, die früher von O. Jacobsen im hiesigen Institut ausgeführten Arbeiten, soweit sie für die erwähnte Abhandlung in Betracht kommen, zu wiederholen. Ich hoffte, dass die Differenzen zwischen Jacobsen's und Widman's Angaben ihre experimentelle Erklärung finden würden. Wenn letzteres auch nicht in der erwarteten Weise geschehen ist, so glaube ich doch, bei dem Interesse, welches die Constitution des Cymols in Anspruch nimmt, meine Beobachtungen mittheilen zu dürfen²⁾.

Wenn Widman in der erwähnten Abhandlung, Seite 445, im Anschluss an die Beschreibung des Baryummethylpropylbenzol- α -sulfonates sagt: »Die Angaben von sowohl Fittig, König und Schaeffer als O. Jacobsen sind somit irrig und es ist ganz unerklärlich, dass jene Forscher bei der Analyse des Baryumsalzes aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff 22 pCt. Baryum und 8.65 pCt. Wasser, Jacobsen 8.80 pCt. Wasser haben finden können«, so schien es mir selbstverständlich, dass dieselben eben nicht das von Widman beschriebene Salz mit 23.58 pCt. Baryum und 3.09 pCt. Wasser unter Händen gehabt hatten; entweder konnte es ein Gemenge dieses nur 1 Molekül (3.09 pCt.) Wasser enthaltenden Salzes mit einem wasserreicheren

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 439.

²⁾ Als die Notiz von Richard Meyer: »Zur Geschichte des Cymols« erschien (diese Berichte XXIV, 970), hatte ich bereits die im folgenden mitgetheilten Untersuchungen beendet.