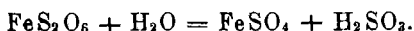


wie meistens angenommen wird, zu Schwefelsäure oxydiert. Es findet vielmehr eine eigentümliche Umlagerung unter Bildung von Dithionsäure statt:



Diese Umlagerung steht nicht vereinzelt da, sondern konnte auch bei den wäßrigen Lösungen des Mangansulfits, des Kobaltsulfits und des Ruthenisulfits nachgewiesen werden<sup>1)</sup>. Es tritt demnach infolge der Entfärbung und Reduktion der Ferrisulfidlösungen noch keine Vermehrung der freien Säure ein, wie Houben annimmt. Vielmehr muß, damit die Houbensche Methode korrekt ist, das entstandene Ferrodithionat erst weiter zersetzt werden, was nach v. Heeren<sup>2)</sup> in der Wärme nach der Gleichung geschieht:



Bei tieferen Temperaturen ist das Dithionat nun recht beständig. Über die Vollständigkeit der Zersetzung beim Erwärmen ist bisher nichts Genaueres bekannt, jedoch scheint es nach Carpenter<sup>3)</sup>, daß diese Umsetzung beim energischen Kochen quantitativ verläuft. Und nur in diesem Falle würde die Houbensche Methode der Ferribestimmung einwandfrei sein. Ob und unter welchen Umständen diese Bedingung aber quantitativ erfüllt ist, muß noch genauer untersucht werden.

## 12. J. Alfthan: Über das *p*-Cymylen-2.6-diamin, sowie die Bildung von 2.4-Dinitro-toluol beim Nitrieren von *p*-Cymol.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 10. November 1919.)

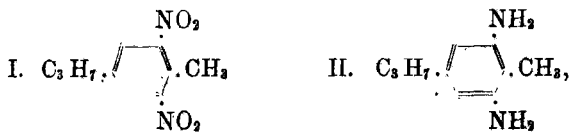
Während des Krieges hat der Direktor des Laboratoriums, Hr. Prof. Dr. Ossian Aschan, eine Untersuchung über die Nitrierung des *p*-Cymols<sup>4)</sup> ausgeführt, welcher Kohlenwasserstoff zurzeit in großer Menge<sup>5)</sup> als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Sulficellulose<sup>6)</sup> erhalten wird, und dabei in geeigneter Weise das schon im Jahre 1854 von Kraut<sup>7)</sup> entdeckte 2.6-Dinitro-cymol (I.),

<sup>1)</sup> Jul. Meyer, B. 34, 3606 [1901]; 35, 3429 [1902]; Anthony, G. 32, I 514.    <sup>2)</sup> v. Heeren, A. 7, 181.    <sup>3)</sup> Carpenter, P. Ch. S. 17, 212.

<sup>4)</sup> Finska Kemistsamfundets Meddelanden 25, 122 [1916].

<sup>5)</sup> Klason, B. 33, 2343 [1900].

<sup>6)</sup> Nach Kaustinen (Tekniska Föreningens i Finland Förhandlingar 35, 147 [1915]) erhält man in den hiesigen Fabriken etwa 1 kg Cymol pro Tonne Cellulose. Bei einer Jahresproduktion von rund 150000 t in Finnland wären somit 150 t Cymol erhältlich.    <sup>7)</sup> A. 92, 70 [1854].



dessen Konstitution später von Mazzara<sup>1)</sup> festgestellt wurde, in guter Ausbeute gewonnen. Das Verfahren von Aschan dürfte auch für Arbeiten im Großen anwendbar sein. Als das dabei erhaltene rohe, niedrig schmelzende Dinitro-cymol reduziert wurde, erhielt der Genannte, zunächst in noch unreiner Form, das bisher unbekannte *p*-Cymylen-2.6-diamin (II.), das in Form seines in konz. Salzsäure schwer löslichen Zinkchlorid-Doppelsalzes ausgeschieden wurde. Eine genauere Untersuchung des Reduktionsproduktes, insbesondere der aus der Mutterlauge des Salzes erhaltenen rohen Base, die sich als ein *m*-Diamin der Benzolreihe und als Rohmaterial für neue Farbstoffe eignete<sup>2)</sup>, führte indes zu der Erkenntnis, daß diese nicht einheitlich war, sondern wenigstens aus zwei krystallinischen Körpern bestand. Ich wurde daher von Hrn. Prof. Aschan beauftragt, die Arbeit weiter zu führen, das *p*-Cymyldiamin rein darzustellen und genauer zu charakterisieren, sowie die Natur der als Nebenprodukt entstandenen Base festzustellen.

Diese Arbeit führte zu dem Ergebnis, daß die letztere ein anderes *m*-Diamin, nämlich das schon lange bekannte 2.4-Toluyldiamin darstellte. Seine Entstehung verdankt dieser Körper dem in dem rohen Dinitro cymol vorhandenen 2.4-Dinitro-toluol (Schmp 69.5°). Diese Verunreinigung wurde schon früher von Fittig, Köbrich und Jilke<sup>3)</sup> wie auch von Aschan in seiner vorerwähnten Arbeit unter den Nitrierungsprodukten des *p*-Cymols aufgefunden, ohne daß seine Formel und Identität, welche von mir festgestellt wurde, erkannt worden war.

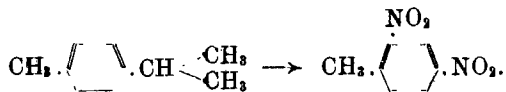
Die Bildung von 2.4-Dinitro-toluol beim Nitrieren des Cymols machte viel Schwierigkeiten bei der Reindarstellung des Dinitro-cymols, von dem es nur mit Mühe zu trennen ist. Aus diesem Grunde und da es ein event. willkommenes Rohmaterial für die Darstellung des technisch wichtigen 2.4.6-Trinitro-toluols darstellt, wurde verhältnismäßig viel Arbeit auf die Feststellung verwendet, unter welchen Umständen und in welcher Weise es bei der Salpetersäure-Einwirkung auf den Kohlenwasserstoff entsteht. Es wurde festgestellt, daß das

<sup>1)</sup> G. 19, 160 [1889]; 20, 140 [1890]; C. 1889, II 40; 1890, I 1021.

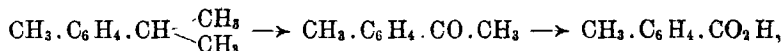
<sup>2)</sup> Finn. Patent Nr. 7465 vom 30. Juli 1919, eingereicht am 19. Okt. 1917.

<sup>3)</sup> A. 145, 143 [1868].

2.4-Dinitro-toluol schon bei 0° beim Nitrieren mit einer Mischung von konz. Schwefelsäure sowohl mit verdünnter Salpetersäure (1.42) wie auch mit einer Säure von höherer Konzentration (bis 1.52) auftritt, wie weiter unten in dem Versuchsteil dargelegt wird. Dagegen scheiterten die Versuche völlig, den Mechanismus der Reaktion klarzulegen, welche ja einen der seltenen Fälle darstellt, bei dem eine Nitrogruppe die kohlenstoffhaltige Seitenkette, hier das Isopropyl, eines Benzol-Kohlenwasserstoffs verdrängt:



In der Literatur ist meines Wissens nur ein einziger derartiger Fall bekannt, nämlich die von Hintikka<sup>1)</sup> beobachtete Bildung von *p*-Nitro-toluol *o*-sulfonsäure beim Nitrieren der 2-Sulfonsäure des *p*-Cymols. Da auch in diesem Falle das Isopropyl durch die Nitrogruppe verdrängt wird, könnte eine derartige Reaktion auf dem Vorhandensein jener Seitenkette beruhen und ist wohl allem Anschein nach auf die Nitrierbarkeit bzw. Oxydierbarkeit der Isopropylgruppe zurückzuführen. Jedoch konnte ich weder das weitere Schicksal des Isopropyls festzustellen, noch über die Bildung des 2.4-Dinitro-toluols bei weiterem Nitrieren des 2-Nitro cymols Klarheit erhalten. Da das 2.4-Dinitro-toluol möglicherweise aus dem *p*-Tolyl-methylketon bzw. aus der *p*-Toluylsäure hervorgehen könnte, welche Körper unter Oxydation der Isopropylgruppe beim Nitrieren des *p*-Cymols entstehen:



wobei also COCH<sub>3</sub> bzw. CO<sub>2</sub>H von NO<sub>2</sub> verdrängt werden mußten, so wurde auch die Bildung des 2.4-Dinitro-toluols bei der Einwirkung von Salpetersäure auf diese Körper in Betracht gezogen.

Wie Fittig und Ramsay<sup>2)</sup> gezeigt haben, geht die *p*-Toluylsäure beim Nitrieren, wie zu erwarten ist, zunächst in die 2-Nitro-*p*-toluylsäure über. Bei weiterer Einwirkung verdrängt die zweite Nitrogruppe nicht das Carboxyl, sondern es entsteht 2.6-Dinitro-*p*-toluylsäure<sup>3)</sup>, welche nicht weiter nitrierbar ist<sup>4)</sup>. Was das Nitrieren von *p*-Tolyl-methylketon betrifft, so hat Errera<sup>5)</sup> unter

<sup>1)</sup> Teknillinen Aikakauslehti 7, 27 [1917]; Acta d. finn. Akad. d. Wiss. Serie A, Bd. X, Nr. 12.      <sup>2)</sup> A. 168, 251 [1873].

<sup>3)</sup> Claus und Joachim, A. 266, 220 [1891]; Halse und Dedichen, Tidsskrift for Kemi 15, 301 [1918].

<sup>4)</sup> Halse und Dedichen, loc. cit. 21, 299.

<sup>5)</sup> G. 21, 92 [1891]; C. 1891, I 578.

Anwendung von Salpetersäure (1.52) ohne Zugabe von Schwefelsäure das bei 61° schmelzende 2-Nitro-*p*-tolyl-methyl-*keton* erhalten. Ich erhielt denselben Körper beim Nitrieren mittels eines Gemisches von 1 Tl. Salpetersäure (1.52) und 2 Tln. Schwefelsäure (1.84) bei -10°. Auch beim Eintröpfeln des Ketons<sup>1)</sup> in das auf 60—70° erwärmte Gemisch der beiden Säuren und nachherigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde keine Verdrängung der Acetylgruppe durch NO<sub>2</sub> beobachtet, sondern es entstand die bekannte bei 158—159° schmelzende 2,6-Dinitro-*p*-toluylsäure von Brückner<sup>2)</sup>.

Eine Möglichkeit, die Bildung des 2,4-Dinitro-toluols beim Nitrieren von *p*-Cymol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu erklären, war noch diskutierbar, obwohl weniger wahrscheinlich, nämlich, daß das Cymol zunächst mit der Schwefelsäure *p*-Cymol-2-sulfonsäure bildete, welche dann nach Hintikka<sup>3)</sup> mit der konzentrierten Salpetersäure unter Ersatz des Isopropyls durch NO<sub>2</sub> in die 4-Nitro-toluol-2-sulfonsäure und diese dann unter Verdrängung des Sulfonsäure-Restes — dies hat sich bei gewissen aromatischen Verbindungen möglich gezeigt — durch die Nitrogruppe in 2,4-Dinitro-toluol verwandelt worden sein müßte. Aus diesem Grunde wurde 4-Nitro-toluol-2-sulfonsäure in verschiedener Weise mit verdünnter, wie auch mit starker Salpetersäure, und zwar sowohl unter Erwärmen wie in der Kälte, behandelt. Es fand keine Reaktion statt, sondern das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückerhalten.

#### Über das reine *p*-Cymylen-2,6-diamin und einige Derivate desselben.

Eingangs wurde erwähnt, daß das Nebenprodukt in dem von Aschan durch Reduktion des rohen 2,6-Dinitro-cymols erhaltenen Cymylendiamin sich als das 2,4-Toluylendiamin, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, herausgestellt hat. Durch den oben geführten Nachweis, daß die von Fittig, Köbrich und Jilke<sup>4)</sup>, sowie Aschan<sup>5)</sup> in den Nitrierungsprodukten des *p*-Cymols vorhandene Nitroverbindung vom Schmp. 69.5° aus 2,4-Dinitro-toluol, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, besteht, war die Entstehung dieses Nebenprodukts leicht verständlich geworden. Seine Trennung von dem normalen Reduktionsprodukt, dem *p*-Cymylen-diamin (II), wodurch diese wichtige Base rein erhalten werden konnte, gelang mir am besten durch eine Destillation im Vakuum.

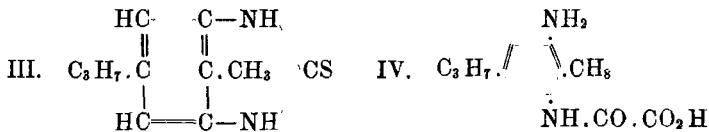
<sup>1)</sup> Das Präparat wurde mir gütigst von Hrn. Dr. John Palmén überlassen, wofür ich ihm auch hier meinen Dank ausspreche.

<sup>2)</sup> B. 8, 1679 [1875]. <sup>3)</sup> loc. cit. <sup>4)</sup> A. 145, 143 [1868].

<sup>5)</sup> Finska Kemistsamfundets Meddelanden 25, 122 [1916].

Dabei ging das niedere Homologe, welches rein bei 98—99° schmolz, unter 15 mm Druck hauptsächlich unterhalb 168°, das 2.6-Cymylen-diamin,  $C_{10}H_{12}(NH_2)_2$ , hauptsächlich oberhalb 168° über. In reinem Zustande siedet letzteres unter Luftdruck bei 300—300.5°, unter 10 mm Druck bei 158—162°, und schmilzt bei 95—96°.

Die letztgenannte Base wurde durch einige Salze und Derivate charakterisiert. Unter den letztgenannten seien erwähnt ihre bei 254° bzw. 246—247° schmelzenden Diacetyl- und Dibenzoylverbindungen. Beim Nitrieren des erstgenannten Acylderivats entstand sein 3-Nitroderivat (Schmp. 280—282°), aus welchem durch Verseifen mit verdünnter Natronlauge das 3-Nitro-2.6-cymylen-diamin vom Schmp. 187° erhalten wird. Ferner wurden dargestellt das 2.6-Bis-[methyl-amin]-1-methyl-4-isopropyl-benzol,  $C_{10}H_{12}(N:CH_3)_2$ , das zwischen 170—180° schmilzt, das 2.6-Diureido-1-methyl-4-isopropyl-benzol,  $C_{10}H_{12}(NH.CO.NH_2)_2$ , das zwischen 270—280° schmilzt, das 2.6-Bis-[thio-ureido]-1-methyl-4-isopropyl-benzol,  $C_{10}H_{12}(NHCS.NH_2)_2$ , das zwischen 165—175° schmilzt, der einfacher zusammengesetzte, unter Ringbildung entstehende 2-Methyl-5-isopropyl-1.3-*m*-[phenylen-thioharnstoff] (III), der bei 157—158° schmilzt, und das 3-Amino-2-me-



thyl-5-isopropyl-monoanilid der Oxalsäure (IV.) vom Schmp. 217—218°.

Schließlich wurden noch drei Farbstoffe dargestellt: Ein Oxyazofarbstoff aus dem Cymylen-diamin und  $\beta$ -naphthol-3.6-disulfonsaurem Natrium, ein Chrysoidin aus dem Cymylen-diamin und diazotiertem *o*-Toluidin, und ein Eurhodin aus dem Cymylen-diamin und *p*-Nitroso-dimethylanilin.

## Versuche.

### 1. Die Nitrierung des *p*-Cymols.

Je nach den Reaktionsbedingungen wurden hierbei wenigstens einige der folgenden Verbindungen erhalten: 2-Nitro-cymol<sup>1)</sup>, 2.6-Di-

<sup>1)</sup> Barlow, A. 98, 245 [1856]; Landolph, B. 6, 937 [1873]; Fittica, B. 6, 940 [1873]; A. 172, 313 [1874]; v. Gerichten, B. 10, 1251 [1877], 11, 1092 [1878]; Holleman, R. 5, 184 [1886] ref. C. 1886, 722; Widman und Bladin, B. 19, 584 [1886]; Schumow, *JK*. 19, 118—122 [1887] ref. C. 1887, 752; Widman und Söderbaum, B. 21, 2126 [1888]; Aschan, Finska Kemistsamfundets Meddelanden 25, 122 [1916]; Andrews, The Journal of Industrial and Engineering Chemistry 10, 453 [1918].

nitro-cymol<sup>1)</sup>, 2.3.6-Trinitro-cymol<sup>2)</sup>, 2.4-Dinitro-toluol<sup>3)</sup>, 2.4.6-Trinitro-toluol<sup>4)</sup>, *p*-Toluylsäure<sup>5)</sup>, 2-Nitro-*p*-toluylsäure<sup>6)</sup>, 2.6-Dinitro-*p*-toluylsäure<sup>7)</sup>, *p*-Tolyl-methyl-keton<sup>8)</sup>, sowie eine Dinitro-oxyverbindung<sup>9)</sup>.

Das *p*-Cymol dürfte kaum derart nitrierbar sein, daß ausschließlich eine einzige der genannten Verbindungen entstände. Die leicht eintretende Oxydierbarkeit der Isopropylgruppe verhindert nämlich die Bildung eines einheitlichen Produkts. Folglich läßt sich nicht feststellen, unter welchen Reaktionsbedingungen die verschiedenen Produkte entstehen. Bei einer neueren Untersuchung von Halse und Dedichen<sup>10)</sup> wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Beim Nitrieren mit konzentrierter Salpetersäure (1.44) und englischer Schwefelsäure bei 50—70° wurde hauptsächlich Mononitro-*p*-toluylsäure neben wenig Trinitro-Verbindungen erhalten. Bei Anwendung von fast wasserfreier Salpetersäure (1.5) und rauchender Schwefelsäure (20 % Anhydrid) entstehen Trinitro-cymol und Trinitro-toluol, ersteres hauptsächlich bei 20—30°, letzteres sowie etwas Dinitro-*p*-toluylsäure bei höherer Wärme (60—70°). Eine kleinere Menge Salpetersäure als 7 Tle. auf 1 Tl. Cymol wirkt oxydierend unter Bildung von *p*-Toluylsäure und Nitroderivaten derselben. Bei fortgesetzter Nitrierung von *p*-Nitro-toluylsäure entsteht quantitativ Dinitro-toluylsäure. Wenn man letztere weiter nitriert, erhält man nicht, wie Halse und Dedichen zuerst angenommen hatten, Trinitro-toluol, sondern die Säure bleibt unverändert. Sie glaubten, daß Trinitro-toluol in der Weise aus dem Cymol entstände, daß das Isopropyl zu Kohlendioxyd, welches während der Nitrierung kräftig entwickelt wird, oxydiert würde, unter gleichzeitiger Substitution durch die Nitrogruppe. Um zu entscheiden, ob 2.3.6-Trinitro-toluol aus

<sup>1)</sup> s. S. 84.

<sup>2)</sup> Landolph, B. 6, 938 [1873]; Kelbe, A. 210, 54 [1881]; Knoevenagel, A. 289, 162 [1896]; Fittig, Köbrich und Gilke, A. 145, 142 [1868]; Zaloziecki, B. 27, 2085 [1894]; Halse und Dedichen, Tidsskrift for Kemi 15, 21, 294 [1918]; Alfthan und Bertel Aschan, Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 27, 92 [1918]. <sup>3)</sup> s. S. 85.

<sup>4)</sup> Halse und Dedichen, loc. cit.; Alfthan und Bertel Aschan, loc. cit. <sup>5)</sup> Die meisten von den erwähnten Forschern.

<sup>6)</sup> Noad, A. 63, 297 [1847]; Barlow, loc. cit. S. 246; Fittica, A. 172, 309 [1874]; Landolph, loc. cit. S. 937; Halse und Dedichen, loc. cit. S. 296. <sup>7)</sup> Halse und Dedichen, loc. cit. S. 296.

<sup>8)</sup> Widman und Bladin, loc. cit. S. 584; Andrews, loc. cit.

<sup>9)</sup> Aschan, Finska Kemistsamfundets Meddelanden 25, 123 [1916].

<sup>10)</sup> Tidsskrift for Kemi 15, 20 und 296 [1918].

dem Trinitro-cymol entstehen kann, wurde dieses bei höherer Temperatur mit starker Nitriersäure behandelt<sup>1)</sup>. Triinitro-toluol entstand indes dabei nicht. Halse und Dedichen wußten damals nicht, daß das 2.4-Dinitro-toluol bei der Nitrierung von Cymol entsteht, wie ich gleichzeitig gezeigt habe.

## 2. 2.6-Dinitro-*p*-cymol (I.).

Diese Verbindung wurde, wie erwähnt, schon von Kraut<sup>2)</sup> dargestellt und zwar in der Weise, daß er Cymol in eine Mischung von 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. rauchender Salpetersäure eintröpfelte. Nachher wurde auf 50° erwärmt und ein paar Tage stehen gelassen. Bei Zusatz von Wasser schied sich aus dem Produkt ein Öl aus, das später fest wurde. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurde eine Verbindung  $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$  in Form rhombischer Prismen erhalten, die bei 54° schmolzen. Nach ihm wurde dem wenig bekannten Körper längere Zeit, mit Ausnahme der erwähnten Arbeit von Mazzara, keine Aufmerksamkeit geschenkt. Erst 1916 wurde er von Aschan in seiner vorerwähnten Arbeit näher untersucht. Dieser wandte zunächst bei der Nitrierung eine schwach rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 ohne Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure an, und zwar auf 1 Tl. Cymol 7—8 Tle. Salpetersäure. Da frühere Arbeiten gezeigt hatten, daß die Isopropylgruppe leicht oxydierbar ist, wurde bei niedriger Temperatur (etwa 0°) gearbeitet. Der Kohlenwasserstoff wurde unter Turbinieren eingetröpfelt. Das nach 12-stündigem Stehen bei niedriger Temperatur mit Eis ausgefällte Öl erstarrte größtenteils, und durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol wurde daraus hauptsächlich das Dinitro-cymol, neben kleineren Mengen von den anderen gewöhnlich auftretenden Verbindungen, erhalten.

Später hat Aschan folgendes veränderte Verfahren ausgearbeitet, das mit seiner Erlaubnis hier publiziert wird. Das Cymol wurde von der Fabrik Woikka bezogen, die es bei der Sulfite cellulosa-Bereitung gewinnt.

In einem durch Schnee-Kochsalz gekühlten Kolben mit weiter Öffnung wurde 1 Tl. des Cymols ( $Sd_{765}$ . 171—173°;  $d_{20}^{20} = 0.8649$ ) in ein Gemisch von 2 Tln. Salpetersäure (1.5) und 4 Tln. Schwefelsäure (1.84) unter fleißigem Rühren mit einem Luftmotor eingetröpfelt. Die Temperatur der Flüssigkeit ließ man nicht über 0° steigen, und nach

<sup>1)</sup> Claus und Becker, B. 16, 1597 [1883] erhielten bei Behandlung von 2.4.6-Trinitro-toluol mit rauchender Salpetersäure bei 180° 1.3.5-Trinitro-benzol.  
<sup>2)</sup> A. 92, 70 [1854].

dem Eintragen des Cymols wurde noch eine ganze Stunde gerührt, worauf der Gefäßinhalt auf Eis gegossen wurde. Dabei schied sich sofort ein fast weißer, fester Körper ab. Nach dem Absaugen und 5- bis 6-maligem Waschen mit kaltem Wasser wurde zur Entfernung der kleinen Menge von *p*-Toluylsäure mit Sodalösung behandelt, wieder mit Wasser gewaschen, abgesaugt und bei Zimmertemperatur getrocknet. Aus 100 Tln. Cymol wurden 175 Tle. fast trocknes Produkt (berechnet für Dinitro-cymol 167 Tle.) erhalten. Dieses schmolz bei 20—25°. Bei einigen Nitrierungen wurden 6—8 Tle. Schwefelsäure angewandt, ohne daß die Ausbeute erheblich verbessert wurde. Bei kleineren Mengen Salpetersäure wurde ersichtlich weniger von dem Rohprodukt gewonnen. Außer dem festen Produkt entstanden auch etwas ölige Nebenprodukte (5—10 Tle.).

#### Fraktionierte Destillation der Nitroverbindungen.

a) Das feste Rohprodukt. Es zeigte sich, daß das beste Verfahren zur Scheidung der Nitrierungsprodukte, besonders des 2.4-Dinitro-toluols und des 2.6-Dinitro-*p*-cymols, durch Vakuum-Destillation bewirkt werden konnte. Zu dem Zweck wurden 100 g des obigen, noch etwas feuchten Rohproduktes durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf konstantes Gewicht gebracht, wobei 88.8 g zurückblieben. Davon wurden 63 g bei 5—6 mm zweimal destilliert. Die ersten Tropfen gingen bei etwa 120° über. Es wurden folgende Fraktionen erhalten, die sämtlich lichtgelb waren und beim Erkalten erstarrten:

1. bis	161° . . . . .	10.1 g
2. bei	161—166° . . . . .	45.5 »
3. »	166—180° . . . . .	2.3 »
	Rückstand und Verlust . . . . .	5.1 »

Fraktion 1 bestand aus zweierlei Krystallen, Blättern und Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol getrennt wurden. Die letzteren waren in Alkohol schwerlöslich und schmolzen rein bei 70°. Auch beim Zumischen von 2.4-Dinitro-toluol blieb dieser Schmelzpunkt erhalten. Die Blätter schmolzen bei 54° und stellten, auch der Mischprobe nach, das 2.6-Dinitro-cymol von Kraut dar. Fraktion 2 destillierte größtenteils bei 161—163°. Es wurden nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Holzgeist wieder die Blätter des 2.6-Dinitro-cymols erhalten. Die Fraktion 3 ergab dasselbe Resultat.

b) Die flüssigen Nitrierungsprodukte. Diese waren gelbbraun gefärbt, schwerer als Wasser und zeigten den Geruch des *p*-Tolyl-methyl-ketons. Beim Trocknen im Wasserbade wurde das Gewicht von 100 g auf 88.7 g vermindert. Dieser Rückstand



ergab nach dreimaligem Fraktionieren bei 7—8 mm Druck folgende Fraktionen, die lichtgelb gefärbt waren:

1. bis	110°	. . . . .	4.0 g
2. bei	110—125°	. . . . .	7.5 »
3. »	125—150°	. . . . .	8.2 »
4. »	150 163°	. . . . .	47.7 »
Rückstand und Verlust			21.3 »

Die ersten Tropfen gingen bei 80° über.

Fraktion 1 erstarrte noch nicht bei  $-20^{\circ}$ . Wahrscheinlich enthält sie Cymol, *p* Toly-methyl-*keton*, dessen Geruch sie hat, sowie Mononitro-cymol. Fraktion 2 siedete hauptsächlich bei der Temperatur des Mononitro-cymols<sup>1)</sup>, nach welchem sie auch roch, und wurde bei starkem Abkühlen nicht fest. Beim Nitrieren mit einer abgekühlten Salpeter-Schwefelsäure wurde 2.6-Dinitro-cymol vom Schmp. 53—54° erhalten. Die Fraktionen 3 und 4 siedeten nach 4-maligem Fraktionieren unter 5—6 mm in folgender Weise:

a) bei	122—156°	. . . . .	4.4 g
b) »	156—159°	. . . . .	11.0 »
c) »	159—161°	. . . . .	13.6 »
d) »	161—162°	. . . . .	8.4 »

Aus a) konnten keine Krystalle erhalten werden. Aus b) schieden sich fast ausschließlich nadelförmige Krystalle aus, die nur mit wenigen Krystallblättern vermischt waren. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol waren erstere rein und schmolzen bei 69—70°. Ein Gemenge von diesem Körper mit 2.4-Dinitro-toluol zeigte denselben Schmelzpunkt. Daß letzteres vorlag, wurde auch durch folgende Analyse gezeigt.

0.1621 g Sbst.: 0.2738 g CO<sub>2</sub>, 0.0472 g H<sub>2</sub>O. — 0.1886 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 767 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 46.13, H 3.32, N 15.39.  
Gef. » 46.07, » 3.26, » 15.70.

Die Fraktion c) stellte ein festes Gemenge von Nadeln und Blättern dar. Aus Fraktion d), die ebenfalls erstarrte, wurden durch Ausspritzen der methylalkoholischen Lösung die leicht erkennbaren gelben Blätter des 2.6-Dinitro-cymols erhalten.

### 3. Die Reduktion der Nitroprodukte und die Reinigung der erhaltenen Basen.

Die Versuche mit Eisenfeile bzw. Zinkstaub und Salzsäure ergaben kein gutes Resultat. Dagegen gelang die Reduktion mit Zink-

<sup>1)</sup> Nach Aschan, loc. cit., siedet 2-Nitro-cymol unter 10 mm bei 122—125°, nach Andrews, loc. cit., unter 6—7 mm bei 115—116°.

wolle, sowie mit Zinn und Salzsäure vorzüglich. Um an dem teuren Zinn zu sparen, wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet:

In einem mit Rückfluß versehenen Kolben wurden die Dinitroverbindung, die ganze für die Reduktion erforderliche Salzsäuremenge und etwas Zinn (auf 100 g Dinitroverbindung in der Regel ca. 40 g) eingebracht. Nachdem das Zinn sich gelöst hatte, wurde der Kolben nach und nach mit Zink in kleinen Mengen so lange beschickt, bis auf der Flüssigkeit überhaupt kein Öl mehr schwamm. Der Kolben wurde während der ganzen Zeit kräftig geschüttelt.

Die Temperatur wurde während der Reduktion auf 80—100° gehalten. Anfangs stieg sie allerdings über 100°, da sich aber infolge der Temperaturerhöhung Zersetzungs- und Nebenprodukte bildeten, mußte ein wenig mit kaltem Wasser gekühlt werden. Gegen das Ende der Reduktion wurde der Kolben, damit die Temperatur genügend hoch blieb, auf dem Wasserbade gehalten.

In der Regel kamen folgende Substanzmengen zur Anwendung:

100 g Dinitroverbindung	
40 » Zinn (in kleinen Stücken)	
248 » Zink (granuliert). Theoretische Menge	176 g
100 ccm starke Salzsäure (1.19) »	428 ccm.

Sobald alle Nitroverbindung reduziert war, wurden die von dem Metall zurückgebliebene Schlacke und die sonstigen Verunreinigungen abfiltriert. Das rötlichgelbe Filtrat wurde nun auf dem Wasserbad eingeeengt und mittels Natronlauge alkalisch gemacht. Hiernach wurde dreimal mit Äther extrahiert und die Ätherlösung mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach der Verdunstung des Äthers blieb eine braune Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten fest wurde. Ausbeute: 70—80 % der theoretischen Menge aus rohem Diamin.

Da jedoch hierbei sehr viel Lauge verbraucht wurde und sich infolge der großen Flüssigkeitsmengen praktische Schwierigkeiten einstellten, wurde das nach dem Abfiltrieren der Schlacke und der Verunreinigungen gewonnene Filtrat meistens auf dem Wasserbade eingeeengt, bis sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Krystalle zu bilden begannen. Hiernach wurde die Flüssigkeit zum Erkalten abgenommen und konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Es bildete sich reichlich Zinkchlorid-Doppelsalz des Diamins, von dem durch Absaugen getrennt wurde. Das Filtrat wurde eingeeengt und daraus wieder das Doppelsalz ausgefällt. Dieses wurde dann mit Natronlauge behandelt. Darauf folgte dreimalige Extraktion mit Äther und Trocknen der Ätherlösung mit festem Kaliumhydroxyd. Nach der Verdunstung des Äthers blieb wie vorher das rohe Diamin zurück.

Nach dem zuletzt angegebenen Verfahren wurde eine geringere Ausbeute erhalten. Das Doppelsalz des Diamins wurde wahrscheinlich mit Salzsäure nicht vollständig ausgefällt.

Für die Reinigung wurde das rohe Diamin unter Fraktionieren bei vermindertem Druck dreimal destilliert. Bei 15 mm Druck wurden für 120.0 g rohes Diamin die folgenden Fraktionen erhalten:

Fraktion 154—160° . . . .	5.3 g
» 160—168° . . . .	31.0 »
» 168—173° . . . .	34.5 »
» 173—180° . . . .	25.1 »
» über 180° . . . .	17.3 »
Rückstand und Verlust . . . .	6.8 »

Die ersten Tropfen gingen bei 154° über. Die Destillate waren anfangs flüssig und farblos, wurden aber nach und nach gelb und schließlich braun. Beim Erkalten krystallisierten sie.

Fraktion 154—160° wurde nicht genauer studiert. Wahrscheinlich enthielt sie dieselben Stoffe wie die folgenden.

Fraktion 160—168° war leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther und heißem Benzol, schlechter löslich in kaltem Benzol und Wasser. Aus heißem Benzol krystallisiert sie in weißlich-gelblichen, zusammengehäuften, sehr harten Nadeln vom Schmp. 95—98°. Nach weiterem zweimaligen Umkrystallisieren war ihr Schmelzpunkt konstant 98—99°.

0.1712 g Sbst.: 0.4316 g CO<sub>2</sub>, 0.1235 g H<sub>2</sub>O. — 0.1032 g Sbst.: 21.00 ccm N (23°, 758 mm).

Gef. C 68.75, H 8.07, N 23.09.

Die Analyse stimmt gut mit der Formel C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> überein, für welche C = 68.80, H = 8.25 und N = 22.94 berechnet werden.

Der Schmelzpunkt ließ vermuten, daß das 2.4-Toluylendiamin von der Formel (CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2,4</sup> vorlag. Zur Feststellung der Identität wurde die Base umkrystallisiert und acetyliert.

1.0 g Diamin und 4.0 g Essigsäure-anhydrid wurden in einem mit Rückfluß versehenen Kolben 2 Stunden gekocht und dann das überschüssige Anhydrid abdestilliert, wobei eine braune Flüssigkeit zurückblieb, welche beim Erkalten erstarrte. Diese wurde durch Ausfällen mit Wasser zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt war 221—222°. Der Schmelzpunkt der Diacetylverbindung des 2.4-Toluylendiamins ist 222—223°.

0.1282 g Sbst.: 1570 ccm N (23°, 762 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 13.59. Gef. N 13.95.

Diese Resultate ließen erkennen, daß in dem rohen Dinitrocymol das entsprechende 2.4-Dinitro-toluol vorhanden war. Wie in dem theoretischen Teil schon gezeigt worden ist, wurde letzteres als ein aus Cymol erhaltenes Nitroprodukt vom Schmp. 69.5—70° erkannt, welches Fittig, Köbrich, Jilke und Aschan isoliert hatten.

Außer Toluylendiamin enthielt die Fraktion 160—168° Cymylendiamin, welches den größten Bestandteil bildete. Infolge seiner leichteren Löslichkeit blieb dieses jedoch beim Umkrystallisieren in der Lösung zurück.

Die Fraktionen 168—173°, 173—180° und über 180° erhielten *p*-Cymylen-2.6-diamin (II.) und ein wenig Rückstände von 2.4-Toluylendiamin.

Für die Reinigung wurden die Fraktionen aus 20-proz. Alkohol umkrystallisiert, woraus das Cymylendiamin in Form dünner, glänzender, weißer, kleiner Blätter auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt war 95—96°.

0.1146 g Sbst.: 0.3065 g CO<sub>2</sub>, 0.0998 g H<sub>2</sub>O. — 0.0992 g Sbst.: 15.10 ccm N (24°, 757 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.11, H 9.82, N 17.06.

Gef. » 72.94, » 9.74, » 17.15.

#### 4. Eigenschaften und Salze des *p*-Cymylen-2.6 diamins.

Das *p*-Cymylen-2.6-diamin ist ein fester weißer Körper. Rein hält sich dieses Diamin im geschlossenen Gefäß längere Zeit unverändert. An der Luft wird es allmählich braun.

Zur Feststellung des Schmelzpunkts wurde das salzsaure Salz des *p*-Cymylen-2.6-diamins mit Alkali behandelt, danach wurde mit Äther extrahiert und die Ätherlösung mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach der Verdunstung des Äthers wurde der Schmelzpunkt des Rückstands bestimmt, welcher 95—96° war. Nach Umkrystallisieren aus 20-proz. Alkohol blieb der Schmelzpunkt unverändert. Der Siedepunkt des Diamins ist bei 768 mm Druck 300—300.5°. Unter 10 mm Druck siedet es bei 158—162°.

Das Diamin ist auch in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Benzol leicht löslich, schwer dagegen in kaltem, aber verhältnismäßig leicht in heißem Wasser.

Wasserlöslichkeit. Die fein gepulverte Substanz wurde zunächst während mehrerer Stunden mit Wasser von etwa 40° unter öfterem Schütteln stehen gelassen, dann in einem Thermostaten bei 25° 10 Stunden mit einer Maschine geschüttelt und schließlich noch weitere 10 Stunden darin bei derselben Temperatur stehen gelassen. Eine auspipettierte, gewogene Menge wurde mit Salzsäure übersättigt, die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand nach völligem Trocknen zum konstanten Gewicht bei 110° gebracht und nachher gewogen. Zwei Bestimmungen ergaben folgendes Resultat:

Lösung	Hydrochlorid	entsprechend
I. 10.1495 g	0.1089 g	0.0754 g Diamin
II. 14.3651 »	0.1535 »	0.1063 » »

100 g Wasser von 25° lösen daher 0.7485 g bezw. 0.7454 g oder im Mittel 0.7469 g Base.

Das *p*-Cymylen-2.6-diamin stimmt seinen allgemeinen Eigenschaften nach überein mit seinen Homologen 1.3-Diamino-benzol, 2.6-Diamino-1-methyl-benzol und 2.6-Diamino-1.4-dimethyl-benzol, die hinsichtlich ihrer Struktur mit ihm vergleichbar sind. Alle diese Diamine sind feste, in gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, und auch in Wasser lösliche Stoffe.

Die Schmelz- und Siedepunkte dieser und einiger anderer Amine ergeben sich, soweit sie bekannt sind, aus der folgenden Tabelle:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
1.3-Diamino-benzol . . . . .	63°	282—284°
2.6-Diamino-1-methyl-benzol . . . . .	103.5—105°	
2.6-Diamino-1.4 dimethyl-benzol . . . . .	101.5—102.5°	
2.6-Diamino 1-methyl-4-isopropyl- benzol . . . . .	95—96°	300—300.5°

Das isomere *p*-Cymylen-2.5-diamin<sup>1)</sup> zersetzt sich an der Luft schnell. Sein Schmelzpunkt ist nicht bekannt. Sein salzsaures Salz und seine Diacetylverbindung sind dargestellt. Der Schmelzpunkt der letzteren ist 260°<sup>2)</sup>.

#### Salze.

Das Zinkchlorid-Doppelsalz,  $C_{10}H_{12}(NH_2, HCl)_2, ZnCl_2$ , ist für die Base charakteristisch. Es entsteht beim Reduzieren von 2.6-Dinitro-cymol mit Zinkwolle und Salzsäure und krystallisiert beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbade heraus. Es entsteht ferner beim Zufügen von Zinkchlorid-Lösung zum salzsauren Salze der Base. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser stellt es etwas rötliche Nadeln dar, die über 245° unter Zersetzung schmelzen.

0.2000 g Sbst. (nach Carius): 0.3080 g AgCl. — 0.2012 g Sbst.: 0.0436 g ZnO.

$C_{10}H_{12}N_2, 2HCl, ZnCl_2$ . Ber. Cl 37.99, Zn 17.51.

Gef. » 38.08, » 17.41.

Salzsaures Salz,  $C_{10}H_{12}(NH_2, HCl)_2$ . Das Diamin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingeeengt, bis sich Krystalle auszuscheiden begannen, wonach die Lösung zum Erkalten abgesetzt wurde. Es bildeten sich ausgiebig nadelförmige, anfangs weiße, nach und nach aber hellrot gefärbte Krystalle. Das Salz begann sich bei 180—200° zu zersetzen. Es war in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Krystallwasser war nicht vorhanden.

<sup>1)</sup> Liebermann und Ilinski, B. 18, 3200 [1885]; Kehrman und Messinger, B. 23, 3562 [1890]; Wallach, A. 336, 22 [1904].

<sup>2)</sup> Kehrman und Messinger, loc. cit.

0.1996 g Sbst. (nach Carius): 0.2433 g AgCl.

$C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$ . Ber. Cl 29.91. Gef. Cl 30.14.

Titration<sup>1)</sup>: 0.0874 g Sbst. neutralisierten 7.32 ccm 0.1014-n. NaOH-Lösung, ber. 7.27 ccm.

Sulfat,  $C_{10}H_{12}(NH_2, H_2SO_4)_2$ . Zur Darstellung desselben wurde das Diamin in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die überschüssige Schwefelsäure wurde mit Bariumcarbonat, von dem etwas mehr als erforderlich genommen wurde, neutralisiert. Nach einiger Zeit wurde filtriert und das Filtrat eingeeengt. Beim Erkalten schieden sich daraus reichlich Krystalle aus, welche abfiltriert, mit einem Gemenge von Alkohol und Äther ausgewaschen und auf einen Tonteller abgepreßt wurden. Sie waren weiß, nadelförmig und in Alkohol und Wasser leicht löslich. Das Salz begann sich bei 250° zu zersetzen, ohne daß es schmolz. Krystallwasser war nicht vorhanden.

Titration: 0.1131 g Sbst. neutralisierten 12.50 ccm 0.1014-n. NaOH-Lösung, ber. 12.38 ccm.

Nitrat,  $C_{10}H_{12}(NH_2, HNO_2)_2$ . Das Diamin wurde in verdünnter Salpetersäure durch leichtes Erwärmen gelöst. Beim Erkalten der Lösung bildeten sich reichlich Krystalle. Es wurde filtriert, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt. Das Salz ist in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich und begann sich bei 170° zu zersetzen. Die Krystalle waren weiße, lange Blätter. Krystallwasser war nicht vorhanden.

Titration: 0.1008 g Sbst. neutralisierten 6.87 ccm 0.1014-n. NaOH-Lösung, ber. 6.85 ccm.

Oxalat,  $C_{10}H_{12}(NH_2, C_2H_2O_4)_2$ . 0.55 g wasserfreie Oxalsäure wurde in 3 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde 0.5 g Diamin hinzugefügt. Es entwickelte sich Wärme, und nach ein paar Minuten schied sich ein weißer Niederschlag ab. Danach wurde filtriert, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt. Das Salz löste sich in Wasser leicht, in Alkohol aber sehr schwer und in Äther überhaupt nicht. Die Krystalle waren weiß, stabförmig und schmolzen unter Zersetzung bei 188—189°.

Titration: 0.0925 g Salz neutralisierten 10.35 ccm 0.1014-n. NaOH-Lösung, ber. 10.60 ccm.

Rhodanat,  $C_{10}H_{12}(NH_2, HS.CN)_2$ . Zu der wäßrigen Lösung von 1.0 g Diamin-Hydrochlorid wurde 0.8 g Rhodankalium gegeben und unter 10 mm Druck bei 30° das Wasser abgedunstet. Der Rückstand wurde mit kaltem Methylalkohol behandelt, in dem er sich zum größten Teil auflöste. Nach einiger Zeit schieden sich aus der filtrierten Lösung Krystalle aus. Ausbeute 0.9 g.

Die Krystalle waren weiß, nadelförmig und in Wasser, Alkohol und Äther, aber nicht in Benzol löslich. Der Schmp. war 137°. Das Salz zeigte die Rhodansalz-Reaktion.

<sup>1)</sup> Als Indicator wurde bei dieser und allen folgenden Titrationsanalysen Phenol-phthalein angewendet.

0.1596 g Sbst. (nach Carius): 0.2679 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, 2HS.CN. Ber. S 22.71. Gef. S 23.05.

### 5. Derivate des *p*-Cymylen-2.6-diamins.

Diacetylverbindung, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>(NH.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. 5.0 g Diamin und 12.0 g Eisessig (berechnete Menge 3.66 g) wurden etwa 24 Stunden in einem Kolben mit Rückfluß gekocht. Schon während des Kochens krystallisierte ein Teil aus. Beim Erkalten gestand die Flüssigkeit zu einer festen Masse. Das Wasser und die Essigsäure wurden abdestilliert und der Rückstand aus siedendem Methylalkohol krystallisiert. Die abgesaugten Krystalle wurden mit kaltem Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 5.2 g. Schmp. 237—242°. Nach erneutem Umkrystallisieren aus siedendem Methylalkohol blieb der Schmelzpunkt unverändert bei 254°.

Die Diacetylverbindung ist weiß und krystallisiert in Form dünner Nadeln. Sie ist auch in heißem Methylalkohol, sowie in Äthylalkohol und ebenso in Äther verhältnismäßig schwer löslich, in Wasser unlöslich.

0.1976 g Sbst.: 0.4929 g CO<sub>2</sub>, 0.1441 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.69, H 8.12.

Gef. > 68.03, > 8.16.

Nitrierung der Diacetylverbindung. Damit die Salpetersäure die Acetylgruppe nicht verseifte, wurde die Nitrierung in einer Eisessiglösung ausgeführt. 1.0 g Diacetylverbindung wurde in 10 ccm heißen Eisessigs gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung wurde sie in 5 ccm rauchender Salpetersäure (1.52) eingetröpfelt. Während der Nitrierung wurde mit Eiswasser gekühlt. Beim Eintröpfeln fand keine Gasentwicklung statt, doch entwickelte sich in erheblichem Grade Wärme. Nach dem Eintröpfeln der Eisessiglösung wurde das Gemenge etwa 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wurde es in 150 ccm kalten Wassers gegossen. Im Verlauf einiger Minuten, namentlich wenn man die Gefäßwandungen mit einem Glasstabe rieb, schieden sich aus der Lösung Krystalle ab. Darauf wurde filtriert, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt. Ausbeute 0.4 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol war der Schmp. 280—282°. Die Krystalle des somit erhaltenen 3-Nitro-[diacetyl-*p*-cymyldiamins] waren weiß, nadelförmig und in Alkohol, Äther und Benzol schwer löslich; sie lösen sich in Natronlauge, Ammoniak bzw. Sodalösung nicht.

0.1283 g Sbst.: 0.2715 g CO<sub>2</sub>, 0.0727 g H<sub>2</sub>O. — 0.1115 g Sbst.: 14.35 ccm N (21°, 753 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57.30, H 6.53, N 14.34.

Gef. > 57.71, > 6.34, > 14.41.

3-Nitro-*p*-cymylen-2.6-diamin. Dieser Körper von nebenstehender Formel wurde in der Weise dargestellt, daß  $\text{H}_2\text{N}$   $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NO}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_7 \end{array}$  seine Diacetylverbindung auf dem Wasserbade mit verd. Natronlauge einige Stunden erhitzt wurde. Nach einiger Zeit bildete sich auf der Flüssigkeit ein braunes Öl. Nachdem alle Diacetylverbindung verseift war, wurde die Flüssigkeit zum Abkühlen hingestellt. Danach wurde filtriert und der braune Niederschlag auf einen Tonteller abgepreßt. Erst wenn 5–6-mal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert war, blieb der Schmelzpunkt konstant bei 187°. Die Verbindung krystallisierte in Form gelber Nadeln. Sie war in Alkohol, Äther und Benzol leichtlöslich und in heißem Wasser relativ leichtlöslich.

Dibenzoylderivat des Cymyldiamins,  $\text{C}_{10}\text{H}_9(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . 1.64 g Diamin und 150 ccm Wasser wurden auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Diamin gelöst war. Danach wurden 19.7 ccm 0.1014-*n*. Natriumhydroxydlösung und 2.8 g Benzoylchlorid zugefügt und etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. geschüttelt. Der Niederschlag wurde filtriert und 3-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert, wonach der Schmp. 246–247° war. Die weißen, nadelförmigen Krystalle waren verhältnismäßig leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, aber schwer löslich in Äther und Benzol. In Wasser waren sie unlöslich.

0.1690 g Sbst.: 0.4818 g  $\text{CO}_2$ , 0.0949 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 77.37, H 6.50.

Gef. » 77.75, » 6.28.

2.6-Bis-[methylen-amino]-1-methyl-4-isopropyl-benzol. Schiff<sup>1)</sup> erwähnt, er habe bei der Behandlung von *m*-Phenylendiamin mit Formaldehyd einen krystallinischen weißen Körper erhalten, der sich in Wasser nicht löste. Genauer hat er diesen Körper ebenso wenig wie andere untersucht. Nach allem zu urteilen, ist die fragliche Verbindung 1.3-Bis-[methylen amino]-benzol gewesen.

Die dem Cymyldiamin entsprechende Verbindung, von nebenstehender Formel wurde folgendermaßen dargestellt:  $\text{H}_2\text{C:N}$   $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N}:\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_7 \end{array}$  stellt: 1.0 g Diamin wurde in 5.0 g Alkohol gelöst und dazu 0.9 g 40 proz. Formaldehyd-Lösung hinzugefügt. Die grüne Diaminlösung wurde gelblich. Sofort begann sich auch eine weiße, feste Substanz abzuscheiden. Nach einigen Minuten verwandelte sich das Gemenge in einen dicken, weißen Brei. Nachdem dieser über Nacht stehen gelassen worden war, wurde er abfiltriert und der gelbliche Niederschlag auf einem Tonteller abgepreßt. Danach wurde aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 1.0 g. Die Verbindung schmolz bei 170–180°

<sup>1)</sup> B. 24, 2130 [1891].



unter Zersetzung. Sie war in heißem Benzol verhältnismäßig leicht löslich, aber in Alkohol und Äther schwer und in Wasser unlöslich.

0.1481 g Sbst.: 0.4165 g CO<sub>2</sub>, 0.1053 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.53, H 8.57.

Gef. » 76.70, » 7.95.

2.6-Diureido-1-methyl-4-isopropyl-benzol, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>(NH.CO.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. In eine wäßrige Lösung von 0.5 g Diamin-Hydrochlorid wurde in kleinen Mengen 1.0 g (berechnet 0.34 g<sup>1)</sup> in Wasser gelöstes Kaliumcyanat geschüttet. Nach ein paar Minuten begannen sich Krystalle zu bilden. Hiernach wurde noch zur Vervollständigung der Reaktion etwa 1 Stde. auf dem Wasserbad gehalten, alsdann filtriert und der Niederschlag mehrmals mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0.7 g.

Die Krystalle waren weiß, nadelförmig und schmolzen bei 270 280° unter Zersetzung. In Wasser war der Körper unlöslich, in Alkohol, Äther und Benzol sehr schwer löslich; in verd. Salzsäure löste er sich schwer, in starker dagegen sehr leicht.

0.1150 g Sbst.: 0.2414 g CO<sub>2</sub>, 0.0775 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 57.56, H 7.25.

Gef. » 57.25, » 7.54.

#### 2.6 Bis-[thio-ureido]-1-methyl-4-isopropyl-benzol,

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>(NH.CS.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Eine wäßrige Lösung von 20 g Diamin Hydrochlorid wurde in eine andere Lösung gegossen, in der 1.64 g Kaliumsulfocyanat in Wasser gelöst war, zur Trockne abgedampft und der Rückstand 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade gehalten. Der zurückgebliebene gelbe Stoff wurde für die Reinigung ein paarmal mit kochendem Wasser behandelt und filtriert. Der Niederschlag wurde in Methylalkohol aufgelöst, mit Äther ausgefällt, filtriert und auf einem Tonteller abgepreßt. Ausbeute 1.4 g. Der Körper schmolz unter Zersetzung bei 165—175°. Er war in Wasser, Benzol und Äther unlöslich, in Methylalkohol und starker Salzsäure dagegen leicht löslich.

0.1149 g Sbst. (nach Carius): 0.1930 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 22.71. Gef. S 23.07.

Oben wurde das Rhodanat des Diamins beschrieben, bei dessen Darstellung eine Erhöhung der Temperatur vermieden wurde. Die rhodanwasserstoffsäuren Salze der Diamine lagern sich nämlich, wie Billeter und Steiner<sup>2)</sup> gezeigt haben, leicht in die entsprechenden Thioureide um.

<sup>1)</sup> Das Kaliumcyanat war nur etwa 30-proz.

<sup>2)</sup> B. 18, 3292 [1885]

Der 2-Methyl-5-isopropyl-[1.3-phenylen-thioharnstoff], (Formel III auf S. 82), wurde erhalten, als man 2.0 g Diamin, 1.0 g Schwefelkohlenstoff, 3.0 g Alkohol und 0.2 g festes Kaliumhydroxyd 3 Stdn. auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rücklauf gelinde kochte. Schon beim Mischen der Substanzen war ein Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrzunehmen. Nach dem Kochen wurden der überschüssige Schwefelkohlenstoff und Alkohol abdestilliert. Das Zurückgebliebene wurde für die Reinigung zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, danach wieder mit Wasser und schließlich mit warmem Methylalkohol behandelt. Ausbeute 1.8 g. Schmp. 157—158°. Die Verbindung war weiß, sehr feinkristallinisch und in Wasser, Äther, Benzol und Alkohol unlöslich.

0.1059 g Sbst. (nach Carius): 0.1203 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 15.55. Gef. S 15.60.

*m*-Aminocymyl-oxamidsäure, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>(NH<sub>2</sub>).NH.CO.CO<sub>2</sub>H.

1.0 g Diamin wurde in Alkohol gelöst und diese Lösung in kleinen Mengen in eine andere Lösung gegossen, die 0.55 g wasserfreie Oxalsäure in 5 ccm Alkohol gelöst enthielt. Danach wurde in einem Kolben mit Rückfluß etwa 15 Stdn. gekocht, der größte Teil des Alkohols abdestilliert und filtriert. Hierauf wurde ein paarmal mit kochendem Wasser zwecks Entfernung des event. oxalsäuren Salzes des Diamins und zuletzt mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Ausbeute 0.2 g. Die kleinen, weißen, körnigen Krystalle waren auch in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol sehr schwer löslich. Der Körper schmolz bei 217—218° unter Zersetzung.

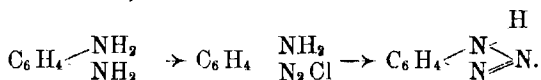
0.1192 g Sbst.: 0.2660 g CO<sub>2</sub>, 0.0749 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 61.98, H 6.83.

Gef. » 60.86, » 7.03.

## 6. Farbstoffe aus dem *p*-Cymylen-2.6-diamin.

Darstellung einer Tetrazoverbindung. Zwei Aminogruppen pflegen beim Diazotieren Schwierigkeiten zu bereiten. Es bilden sich Gemische, und es erfolgen sekundäre Reaktionen. So ist es z. B. nicht gelungen, das *o*-Phenylendiamin und das *o*-Toluylendiamin zu tetrazotieren. Die zuerst gebildete Diazoverbindung reagiert nämlich sofort mit der anderen Aminogruppe so, daß ein Azimidderivat entsteht<sup>1)</sup>:

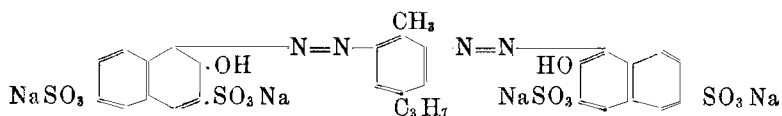


<sup>1)</sup> Ladenburg, B. 9, 221 [1876]; Nölting und Abt, B. 20, 2999 [1887].

Wenn man das *m*-Phenyldiamin in gewöhnlicher Weise mit Natriumnitrit tetrazotiert, erfolgt sekundär eine Kondensation. Bekanntlich entsteht so das Bismarckbraun<sup>1)</sup>. Tetrazotiert man in einer stark salzsauren Lösung, so kann man die Reaktion jedoch auf normale Weise leiten<sup>2)</sup>.

Das Cymylendiamin verhielt sich nun beim Tetrazotieren ganz ebenso wie das *m*-Phenyldiamin. Es konnte ebenfalls nur in einer stark salzsauren Lösung tetrazotiert werden. Im anderen Fall bildete sich ein brauner Körper, der wahrscheinlich dem Bismarckbraun entsprechende Verbindungen enthielt.

1. Oxyazofarbstoff mit  $\beta$ -naphthol-3.6 disulfonsaurem Natrium,



*p* Cymylen-2.6-diamin wurde in folgender Weise diazotiert: 15 ccm konz. Salzsäure (1.19) wurden mit 75 g kleiner Eisstückchen verdünnt und außerdem in einer Kältemischung gut abgekühlt. In diese Lösung wurde dann 1.7 g Natriumnitrit (berechnet 0.84 g) gegossen, das in der erforderlichen Menge kalten Wassers gelöst war. In die so zubereitete, gut abgekühlte, salpetrige Säure enthaltende Lösung wurden auf einmal 1.0 g Diamin + 2 ccm konz. Salzsäure und so viel Wasser, daß sich der Hydrochlorid-Niederschlag auflöste, gegossen. War die Abkühlung gut, so erhielt man eine klare, bräunlichgelbe Lösung. Bei ungenügender Abkühlung und kleinerem Salzsäure-Überschuß bekam man dagegen ein dem obenerwähnten Bismarckbraun entsprechendes Gemisch.

Die Tetrazosalz-Lösung wurde dann in kleinen Mengen und unter Umrühren in eine Lösung gegossen, die 4.24 g  $\beta$ -naphthol-3.6-disulfonsaures Natrium, 300 ccm Wasser und 30.0 g Natriumcarbonat, ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ ), enthielt. Die Lösung wurde sofort dunkelrot. Nachdem alle Tetrazosalz-Lösung zugegossen war, wurde noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. geschüttelt. Für die Ausfällung des Farbstoffs wurden 90.0 g Natriumchlorid zugesetzt. Beim Absaugen ging der Farbstoff zuerst mit durch, aber nach mehrmaligem Filtrieren war das Filtrat klar und auch fast farblos. Ausbeute an rohem Farbstoff 4.8 g.

<sup>1)</sup> Täuber und Walder, B. 30, 2111 [1897]; Möhlau und Meyer, B. 30, 2203 [1897]; Eiermann, B. 31, 188 [1898].

<sup>2)</sup> Täuber und Walder, B. 30, 2901 [1897].

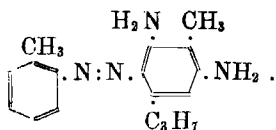
Für die Reinigung wurde der Farbstoff in heißem Wasser gelöst. Die Lösung wurde heiß filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingengt. Als sie erkaltete, schied sich der Farbstoff ab. Hierauf wurde filtriert, der Niederschlag ein paarmal mit Methylalkohol ausgewaschen und schließlich auf dem Wasserbade getrocknet.

Der Farbstoff war in Wasser löslich, aber in Alkohol unlöslich und dunkelrot von Farbe.

0.1473 g Sbst.: 0.1596 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>. Ber. S 14.53. Gef. S 14.88.

## 2. Chrysoidin aus *o*-Tolyldiazoniumchlorid und *p*-Cymylen-2.6-diamin,



1.0 g *o*-Toluidin wurde in 2.5 ccm Salzsäure (1.19) + 65 ccm Wasser gelöst und durch Hinzufügen kleiner Eisstückchen abgekühlt. Eine andere Lösung, die 0.69 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser enthielt, wurde dann in der Weise in die Toluidinlösung eingetropft, daß sich das Rohr des Tropftrichters unterhalb der Oberfläche der Flüssigkeit befand. Während des Eintröpfelns wurde geschüttelt. Wenn alles Nitrit eingetropft war, wurde mit Jodkalium-Stärke-Papier konstatiert, daß kein freies Nitrit vorhanden war. Hiernach wurde die diazotierte Lösung in kleinen Mengen in eine Lösung gegossen, die 1.64 g Diamin, 150 ccm Wasser und 5.0 g Natriumacetat, CH<sub>3</sub>.COONa + 3 H<sub>2</sub>O, enthielt. Zugleich wurde sowohl die Diamin- als die diazotierte Lösung mit Eis in der Weise gekühlt, daß die Temperatur während der Kupplung ca. 0° war. Der gebildete gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, zweimal mit Wasser gewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt. Ausbeute 2.7 g.

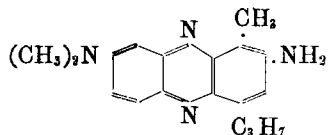
Der rohe Farbstoff wurde dreimal aus mit Wasser verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert; die Krystalle wurden wiederum auf einem Tonteller abgepreßt. Der Schmelzpunkt war 114—115°. Die Krystalle waren kubisch, rötlichgelb und in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich.

0.1301 g Sbst.: 0.3461 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 72.28, H 7.86.

Gef. » 72.55, » 8.22.

3. Eurhodin aus *p*-Nitroso-dimethylanilin und *p*-Cymylen-2.6 diamin,



1.86 g *p*-Nitroso-dimethylanilin-Chlorhydrat wurden in 100 ccm heißem Methylalkohol gelöst. In diese Lösung wurde 1.64 g in 50 ccm Methylalkohol gelösten Diamins gegossen. Die Lösung wurde sofort grün. Der Methylalkohol wurde abdestilliert, durch Wasser ersetzt und das Hydrochlorid mit verd. Ammoniak zerlegt. Dabei wurde die Flüssigkeit blau und schied eine feste, dunkle Masse aus. Hierauf wurde abgesaugt, der Niederschlag ein paarmal mit Wasser ausgewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt. Ausbeute an rohem Farbstoff 3.4 g.

Für die Reinigung wurde das Rohprodukt aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert, filtriert, mit 25-proz. Methylalkohol gewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt. Nach weiterem mehrmaligen Umkrystallisieren war der Schmp. 177—178°.

Die Farbbase war ein brännlichgelbes Pulver, welches in Alkohol leicht, aber in Äther und Benzol schwer und in Wasser unlöslich war.

0.1050 g Sbst.: 0.2835 g CO<sub>2</sub>, 0.0683 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 73.41, H 7.54.

Gef. > 73.64, > 7.28.

13. Julius v. Braun, L. Karpf und W. v. Garn:

*meta*-Ringschlüsse in der Benzol-Reihe,

II.: Reduktion des *m*-Xylylencyanids.

[Aus dem Chem. Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1919.)

Die Untersuchung des kürzlich<sup>1)</sup> bei der Reduktion des Julolidin-chlormethylats aufgefundenen tertiären Amins



in welchem ziemlich sicher ein in *meta*-Stellung an den Benzolkern angeschlossener Stickstoffring angenommen werden kann, gab uns Veranlassung, nach weiteren Beispielen für eine solche, bis jetzt unseres

<sup>1)</sup> B. 52, 2015 [1919].