Ueber das Cumidin, eine neue organische Basis; von *Eduard Chambers Nicholson*.

(Gelesen vor der Chemical Society of London.)

Die Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Constitution der Körper, welche in neuerer Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker in so hohem Grade auf sich gezogen haben, sind vorzugsweise durch das Studium correspondirender Verbindungen aufgefunden worden. Unsere Kenntniss von diesen Beziehungen ist noch sehr beschränkt und wir dürfen eine Erweiterung derselben nur durch sorgfältige Untersuchungen vieler Glieder von analogen Körperfamilien erwarten. Die Abhängigkeit der Siedetemperatur einer Flüssigkeit von der Vermehrung oder Verminderung [der Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalente, welche uns die schönen Untersuchungen von H. Kopp gelehrt haben, können wir nur dadurch weiter verfolgen, dass wir uns mit der Darstellung und den Eigenschaften correspondirender Verbindungen beschäftigen. — Es war unter diesem Gesichtspunkte, dass Dr. Hofmann in seinem Laboratorium eine Untersuchung über die Abkömmlinge der Cuminsäure veranlasste, eines Körpers, in dem die Untersuchungen von Gerhardt und Cahours ein vollkommenes Analogon der Benzoësäure kennen gelehrt hatten, welche letztere Säure bis jetzt genauer als jede andere studirt ist.

Als einen Theil dieser Untersuchung, von der bereits mehrere der Gesellschaft vorgetragen wurden, hatte ich das Studium der Zersetzungsproducte des Cumols übernommen, der Körper, welche dem Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Azobenzol, Anilin und Nitralin entsprechen. Keiner dieser Körper war bekannt, als ich meine Versuche begann; vor Kurzem aber hat Cahours in einer Untersuchung über die gleichzeitige Einwirkung von

Salpetersäure und Schwefelsäure auf organische Körper eine Untersuchung ähnlicher Art angekündigt. Cahours giebt in dieser Untersuchung die Formeln :

und

für das Nitrocumol und das Dinitricumol, auch erwähnt er kurz, daß sich diese Körper durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Basen verwandeln lassen.

In Folge dieser Ankündigung habe ich die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes aufgegeben und begnüge mich hier die Resultate anzuführen, welche ich bei der Untersuchung des Körpers erhalten habe, der in der Cumolreihe dem Anilin in der Benzolreihe entspricht.

Darstellung des Cumidins.

Die Darstellung dieser Base gleicht vollkommen der Bereitung des Anilins aus dem Benzol.

Cumol wurde in rauchender Salpetersäure vollständig aufgelöst. Hierbei erhitzt sich die Mischung und rothe Dämpfe werden reichlich entwickelt. Auf Zusatz von Wasser schlägt sich das Nitrocumol als schweres Oel nieder. Eine alkoholische Lösung dieses Körpers wurde zuerst mit Ammoniakgas, alsdann mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigt. Als nach Verlauf einiger Tage unter Abscheidung von viel Schwefel der Geruch nach Schwefelwasserstoffsäure verschwunden war, wurde dieselbe Operation wiederholt und die gesättigte Flüssigkeit der Destillation unterworfen, wodurch die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs beschleunigt wird. Diese Behandlung wurde fortgesetzt, bis alles Nitrocumol verschwunden war. Nach Entfernung von Alkohol und Schwefelammonium durch die letzte Destillation wurde der Rückstand in Chlorwasserstoffsäure gelöst, von einer

kleinen Menge Schwefel abfiltrirt und die Lösung so weit abgedampft, bis sie beim Abkühlen zu einer Krystallmasse erstarrte.

Diese Krystalle stellten das chlorwasserstoffsäure Salz der Base dar, welche das Anilin und Toluidin in der Cumolreihe repräsentirt und für welche ich den Namen Cumidin vorschlage. Durch die Einwirkung von Kali auf die siedende wässrige Lösung dieses Salzes schied sich die Base sogleich in öligen Tropfen aus, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer Schichte sammelten. Die Reinigung der Base war sehr einfach. Das Destillat wurde mit einer concentrirten Auflösung von Oxalsäure übersättigt und zur Trockene verdampft, der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst und mit Blutkohle behandelt. Beim Abkühlen schofs das Oxalat in farblosen Platten von vollkommener Reinheit aus. Die Lösung des Salzes wurde aufs neue mit Kali zersetzt, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit angesammelte Oelschichte mit der Pipette abgenommen, durch Chlorcalcium getrocknet und rasch destillirt, lieferte die Base vollkommen rein.

Zusammensetzung des Cumidins.

Die völlige Analogie dieses Körpers in Bildungsweise und Eigenschaften mit Anilin und Toluidin liefs über dessen Zusammensetzung keinen Zweifel. Nichts destoweniger habe ich den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der Base durch Verbrennung ermittelt.

- I. 0,2017 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,5902 Grm. Kohlensäure und 0,1755 Grm. Wasser.
- II. 0,4944 Grm. Substanz, in einer Atmosphäre von Kohlensäure verbrannt, lieferten 45 C.C. feuchten Stickstoff. Bar. 768,9 Millim. Therm. 18° C.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	79,82	"
Wasserstoff	9,66	"
Stickstoff	"	10,67,

welche genau mit der Formel :

übereinstimmen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

		Theorie	gefunden
18 Aeq. Kohlenstoff	108	80,00	79,82
13 " Wasserstoff	13	9,63	9,66
1 " Stickstoff	14	10,37	10,67
1 " Cumidin	135	100,00	100,15.

Um das Atomgewicht der Base zu controliren, analysirte ich das Platinsalz. In zwei Bestimmungen, die ich weiter unten erwähnen werde, erhielt ich 28,85 und 28,93 pC. Platin, welche zu Atomgewichten führen, die mit dem berechneten zusammenfallen :

Versuchszahlen	Mittel	Theorie
I. 135,82	135,32	135,0
II. 134,82		

Die Bildung des Cumidins aus dem Nitrocumol ist der des Anilins und Toluidins aus dem Nitrobenzol und Nitrotoluol analog.

Eigenschaften des Cumidins.

Die Base wird, wie bereits erwähnt, in Gestalt eines blafs-gelben Oels erhalten, welches das Licht stark bricht und zerstreut; sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch und brennenden Geschmack. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt sie zu einer Masse von viereckigen Tafeln, welche sich schnell wieder verflüssigen, wenn die Temperatur steigt. Ein einziges Mal, im verflossenen Winter, erhielt ich dieselbe in

schönen quadratischen Tafeln von derselben Beschaffenheit wie die, welche sich in der Kältemischung bilden und die bis zum Augenblick fest geblieben sind. Es ist bekannt, daß auch Toluidin und Naphtalidin bisweilen lange flüssig bleiben.

Cumidin ist sehr löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelwasserstoff und den fetten Oelen. Auch Wasser löst eine kleine Menge davon auf. Die Base reagirt nicht auf geröthetes Lackmus- oder Curcumapapier. Sie verdampft bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur langsam; auf Papier bleibt ein öliges Fleck, welcher nach einiger Zeit verschwindet. Das specifische Gewicht dieses Körpers ist 0,9526.

Ich war in hohem Grade gespannt, den Siedepunkt des Cumidins zu erfahren. In zwei Versuchen, welche mit verschiedenen Proben angestellt wurden, siedete die Flüssigkeit von der Platinspirale aus bei 225° C. (Barometerstand 761,1 Millim.). Der Thermometer blieb stationär, während etwa eine Unze Cumidin überdestillirte.

Vergleicht man dieses Resultat mit der Zahl, welche sich aus H. Kopp's empirischer Regel ergibt, so stellt sich eine merkliche Abweichung hervor.

Wenn man als Ausgangspunkt das Anilin wählt, dessen Siedepunkt neuerdings wiederholt von Dr. Hofmann untersucht worden ist, so erhält man für die zwischen Anilin und Cumidin liegende Basenreihe die folgenden berechneten Siedepunkte :

	Theorie	Versuch	Beobachtet von
Anilin	182	182	Hofmann
Toluidin	201	198	Muspratt u. Hofmann
Unbekannt	220	"	
Cumidin	239	225	Nicholson.

Frisch destillirtes Cumidin ist beinahe farblos, allein wenige Minuten der Luft ausgesetzt, ändert es schnell seine Farbe; es wird gelb und endlich dunkelroth. Dieser Farbenwechsel erfolgt noch schneller bei höherer Temperatur. Der Dampf der

Base ist entzündlich und verbrennt mit gelber, stark rufsender Flamme.

Das Cumidin hat mit Anilin und Toluidin die gemeinsame Eigenschaft, Fichtenholz intensiv zu färben, allein es zeigt nicht die schöne Reaction mit unterschwefligsaurem Kalk, welche das Anilin charakterisirt.

Die basischen Eigenschaften dieses Körpers, obwohl schwach, lassen sich doch in seinem Verhalten zu den Salzen schwach basischer Metalloxyde leicht erkennen. Die wässrige Lösung schlägt aus einer Auflösung von Eisenchlorid Eisenoxydhydrat nieder. Zinksalze aber und Thonerdesalze werden nicht gefällt.

Verbindungen des Cumidins.

Seinen basischen Charakter beweist das Cumidin besonders in der außerordentlichen Leichtigkeit, mit welcher es krystallinische Verbindungen mit Säuren liefert, ein Verhalten, welches diesen Körper ebenfalls dem Anilin und Toluidin sehr nahe stellt. Alle Cumidinsalze, die Doppelsalze mit einigen metallischen Chloriden ausgenommen, sind, frisch dargestellt, farblos, einige indessen nehmen, wenn sie feucht der Luft ausgesetzt, oder bei hoher Temperatur getrocknet werden, eine röthliche Farbe an. Sie sind löslich in Wasser, noch löslicher in Alkohol. Die Lösungen dieser Salze werden durch die Alkalien zersetzt, wodurch sich die Base aus concentrirter Lösung in dunkelen Oeltropfen, aus verdünnter als Gerinsel ausscheidet. Die Cumidinsalze haben eine saure Reaction und sind wasserfrei, wie die Anilinsalze.

Schwefelsaures Cumidin.

Ich erhielt dieß Salz, indem ich die Base in siedender verdünnter Schwefelsäure auflöste. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zur Krystallmasse. Mit Thierkohle aus wässriger Lösung umkrystallisirt, war das Salz vollkommen rein.

Es ist nur wenig in Wasser löslich, viel leichter in Alkohol; es ist geruchlos, hat aber einen unangenehmen bitteren Geschmack. Bei 100° wird der Geruch der Base bemerkbar, während das Salz eine röthliche Farbe annimmt. Im Uebrigen erleidet es aber keine Veränderung.

I. 0,2357 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,5070 Grm. Kohlensäure und 0,1687 Grm. Wasser.

II. 0,2994 Grm., mit Chlorbarium niedergeschlagen, lieferten 0,1902 Grm. schwefelsauren Baryt.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	58,66	„
Wasserstoff	7,94	„
Schwefelsäure	„	21,77,

welche zu der Formel :

führen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

			Theorie	gefunden
18 „	Kohlenstoff	108	58,70	58,66
14 „	Wasserstoff	14	7,60	7,94
1 „	Stickstoff	14	7,61	„
1 „	Sauerstoff	8	4,35	„
1 „	Schwefelsäure	40	21,74	21,77
<hr/>				
1 Aeq.	schwefelsaures Cumidin	184	100,00.	

Salpetersaures Cumidin.

Einfach durch Auflösung von Cumidin in verdünnter Salpetersäure dargestellt. Beim Abkühlen erfüllt sich die Flüssigkeit mit langen Krystallnadeln, welche, wenn die Säure nicht zu concentrirt ist, vollkommen farblos sind. Es ist löslich in Wasser und Alkohol und wird bei 100° nicht zersetzt.

0,3231 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,646 Grm. Kohlensäure und 0,2145 Grm. Wasser.

In Procenten :

Kohlenstoff	54,5
Wasserstoff	7,37,

welche zu der Formel :

führen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

		Theorie	gefunden
18 Aeq. Kohlenstoff	108	54,54	54,52
14 „ Wasserstoff	14	7,07	7,37
2 „ Stickstoff	28	14,15	„
6 „ Sauerstoff	48	24,24	„
<hr/>			
1 „ salpetersaures Cumidin	198	100,00.	

Chlorwasserstoffsäures Cumidin.

Die Base verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Chlorwasserstoffsäure. Durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol wird das Salz in großen, wohlausgebildeten, farblosen und geruchlosen Prismen erhalten. Feucht der Luft ausgesetzt, nehmen die Krystalle eine röthliche Farbe an. Das Salz wird bei 100° nicht verändert, bei hoher Temperatur aber schmilzt es und sublimirt.

- I. 0,1810 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,4178 Grm. Kohlensäure und 0,1360 Grm. Wasser.
- II. 0,3903 Grm., mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen, lieferten 0,3267 Grm. Chlorsilber.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	62,94	„
Wasserstoff	8,34	„
Chlor	„	20,67,

welche mit der Formel :

übereinstimmen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

		Theorie	gefunden
18 Aeq. Kohlenstoff	108	62,97	62,94
14 „ Wasserstoff	14	8,17	8,34
1 „ Stickstoff	14	8,17	„
1 „ Chlor	35,5	20,69	20,67
1 „ chlorwasserstoffs. Cumidin	171,5	100,00.	

Cumidin und Platinchlorid.

Diese schöne Doppelverbindung bildet sich, wenn die wässrige Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes warm mit einem Ueberschufs von Platinchlorid versetzt wird. Bei Abkühlung schiefen lange gelbe Nadeln an, welche durch Waschen mit wenig Wasser rein erhalten werden. Siedendes Wasser zerlegt dieses Salz. Sein Verhalten zu Alkohol ist eigenthümlich. Wenige Tropfen zu einer grossen Menge des Platinsalzes gesetzt, lösen es auf. Nach einiger Zeit scheidet es sich wieder in Gestalt dunkelrother Oeltropfen, welche nach dem Verdampfen des Alkohols zu einer Krystallmasse von prachtvoller orangegelber Farbe erstarren. Bei 100° wird die Verbindung dunkler, verändert sich aber weiter nicht. Bei hoher Temperatur wird es unter Entwicklung von chlorwasserstoffsäurem Cumidin und Zurücklassung metallischen Platins zerstört.

- I. 0,3468 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,3985 Grm. Kohlensäure und 0,1400 Grm. Wasser.
- II. 0,4793 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0,1383 Grm. Platin.
- III. 0,4967 Grm. lieferten 0,1437 Grm. Platin.

In Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	31,33	"	"
Wasserstoff	4,48	"	"
Platin	"	28,85	28,93,

welche zu der Formel :

führen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

		Theorie	gefunden
18 Aeq. Kohlenstoff	108	31,65	31,33
14 " Wasserstoff	14	4,12	4,48
1 " Stickstoff	14	4,12	"
3 " Chlor	106,5	21,21	"
1 " Platin	98,68	28,90	28,89
	<hr/>	<hr/>	
	341,18	100,00.	

Die übrigen Salze des Cumidins habe ich nicht näher untersucht. Ich will nur bemerken, daß bromwasserstoffsäures, jodwasserstoffsäures, fluorwasserstoffsäures, phosphorsaures, oxalsaures, essigsaures und weinsaures Cumidin mit Leichtigkeit krystallisiren.

Mit Oxalsäure bildet die Base ein neutrales und ein saures Salz. Es gelang mir nicht beide vollkommen zu trennen. Mehrere Verbrennungen zeigten mir, daß ich Gemenge beider in Händen hatte.

Das jodwasserstoffsäure Salz scheint das löslichste aller Cumidinsalze zu seyn.

Außer den einfachen Salzen habe ich noch einige Doppelverbindungen beobachtet.

Cumidin bildet mit Palladiumchlorid ein Doppelsalz, welches sich dem äußeren Anscheine nach nicht von der Platinverbindung unterscheiden läßt.

Eine alkoholische Cumidinlösung wird von Goldchlorid violett gefällt; der Niederschlag, der eine noch dunklere Farbe hat, als Ferrocyan kupfer, löst sich in mehr Alkohol mit violetter Farbe.

Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid fallen aus alko-

holischer Cumidinlösung weisse krystallinische Niederschläge, welche durch siedendes Wasser zersetzt werden.

Salpetersaures Silberoxyd lieferte eine in langen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt einen schön grünen Niederschlag.

Zersetzungsproducte des Cumidins.

Die grosse Anzahl von Veränderungen, welche das Kümmelöl vor seiner Verwandlung in Cumidin zu erleiden hat — Behandlung mit Kalihydrat zur Entfernung des Cymols und zur Umwandlung des Cuminols in Cuminsäure — Destillation der Säure mit Kalk zur Erzeugung des Cumols — Ueberführung des Cumols in Nitrocumol mittelst Salpetersäure und Reduction des Nitrocumols durch Schwefelwasserstoffsäure — macht die Darstellung des Cumidins in einiger Quantität zu einer langwierigen und mühsamen Arbeit. Ich konnte deshalb bis jetzt nur einige flüchtige Versuche über die Zersetzungsproducte dieses Körpers darstellen.

Kalium verwandelt sich beim Erhitzen in Cumidindampf in Cyankalium.

Concentrirte Salpetersäure löst die Base mit prachtvoller Purpurfarbe, auf Wasserzusatz schlägt sich eine flockige Materie nieder, welche den Character einer Säure zu besitzen scheint.

Trockene Chromsäure wirkt heftig auf Cumidin ein, das Gemisch erhitzt sich, aber es entflammt sich nicht, wie beim Anilin.

Behandelt man Cumidin mit Brom, so erfolgt eine heftige Reaction und das Oel wird unter Freiwerden von Wärme und Entwicklung von Bromwasserstoffsäure in eine ganz feste Masse verwandelt, welche in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether ist, und aus Alkohol in langen weissen Nadeln krystallisirt. Die grosse Analogie in Eigenschaften und Bildungs-

weise mit dem Tribromanilin machen es in hohem Grade wahrscheinlich, daß wir diesen Körper als Tribromocumidin

anzusehen haben.

Eine Mischung reinen chlorsauren Kali's und Chlorwasserstoffsäure greift das Cumidin heftig an, die Base verwandelt sich in eine braune zähe Masse, welche in hohem Grade den Geruch der Chlorophenissäure besitzt. Durch Behandlung mit Alkohol löst sich die zähe Masse und es bleibt ein krystallinischer Körper zurück, welcher dem Chloranil in jeder Beziehung gleicht. Anilin auf gleiche Weise behandelt, geht wie bekannt in Chlorophenissäure und Chloranil über. Ob nun die aus dem Cumidin erhaltenen Körper wirklich Chlorophenissäure und Chloranil sind, oder die correspondirenden Verbindungen der Cumolreihe, hoffe ich durch eine spätere Untersuchung festzustellen.

Das Cumidin liefert auch die den Amiden und Aniliden entsprechende Klasse von Verbindungen.

In einer Atmosphäre von Chlorkohlenoxyd verwandelt sich die Base sogleich unter Wärmeentwicklung in eine Krystallmasse, welche aus Alkohol in langen, dem salpetersauren Kali ähnlichen Nadeln anschießt.

Aus einer Lösung von Cumidin in Schwefelkohlenstoff entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoffsäure. Wasser schlägt aus dieser Lösung nach langer Zeit ein öliges Liquidum nieder, welches alsbald zu einer festen Masse erstarrt, die aus Alkohol gleichfalls in langen Nadeln krystallisirt.

Diese beiden Verbindungen sind offenbar Carbocumidid und Sulphocarbocumidid und entsprechen den vor einiger Zeit von Dr. Hofmann beschriebenen Anilinverbindungen.

Destillirt man oxalsaures Cumidin, so geht eine schwach krystallinische Masse über, welche sich nur wenig in Alkohol löst und sich in jeder Beziehung wie Oxicumidid verhält.

Ich habe diese Körper noch nicht analysirt, allein es unterliegt keinem Zweifel, daß sie nach den folgenden Formeln zusammengesetzt sind :

In ihrer Abhandlung über das Toluidin haben die Herren Muspratt und Hofmann gezeigt, daß die Bildung des Azobenzols durch Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Kali auf Nitrobenzol stets von einer reichlichen Erzeugung von Anilin begleitet ist. Ich war begierig zu erfahren, ob das Nitrocumol dieselbe Metamorphose erleidet.

Die Bildung dieser Körper, welcher indessen wahrscheinlich von der anderer begleitet, kann durch folgende Endgleichung dargestellt werden:

Die vorstehenden Versuche wurden unter der Leitung des Hrn. Dr. Hofmann in dessen Laboratorium ausgeführt.

Bemerkungen zu einigen Einwürfen gegen mehrere Ansichten über die chemisch-geologischen Erscheinungen in Island;

von *R. Bunsen.*

Prof. v. Waltershausen hat in seiner eben so interessanten als an geologischen Beobachtungen reichen physisch-