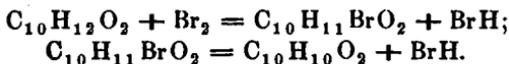


von einem Atom Wasserstoff gegen ein Atom Brom in Brompropylphenylameisensäure übergeht, die dann wieder unter Abspaltung von einem Molecül Bromwasserstoffsäure die Allylphenylameisensäure bildet:



139. Ed. Czumpelik: Zur chemischen Geschichte des α Cymols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Bonn. Eingegangen am 9. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Das α Cymol kommt meistens in Begleitung des Cuminols, des Aldehyds der Cuminsäure vor; so fanden es Gerhardt und Cahours in dem Oele von *Cuminum Cyminum* und Trapp in dem Oele von *Cicutavivosa* und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das Cuminol durch einen Oxydationsprocess aus dem Cymol hervorgegangen ist.

Wir verdanken nun Cannizzaro die bekannten allgemeinen Methoden zur Darstellung aromatischer Alkohole; andererseits zeigte dieser Forscher*) dass aus Benzylalkohol mit Kalilauge leicht Toluol regenerirt wird, während Kraut**) ebenfalls unter denselben Bedingungen die Bildung des Cymols aus dem Cuminalkohol beobachtet hatte. Dieses chemische Verhalten des Cuminalkohols resp. des Cuminols, andererseits das erwähnte natürliche Vorkommen des Cymols in Gesellschaft mit Cuminol brachten mich auf die Idee, die Darstellung der Derivate des Cymols aus diesem Kohlenwasserstoff zu versuchen.

Bekanntlich hat Siveking***) bei dem Einleiten von Chlor oder dem Zusatz von Brom zu Wasser, auf welchem Cymol schwimmt, directe Verbindungen dieser Haloide mit Cymol von der Formel



erhalten, welche wasserhelle ölige Flüssigkeiten sind, die sich nicht im Wasser, schwierig im Weingeist lösen. Bei dem Aufbewahren zersetzen sich diese Verbindungen unter Entwicklung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure; ebenso wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung der Bromverbindung alles Brom unter Bildung einer dem Cymol höchst ähnlichen Substanz entzogen, für welche Siveking die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ für wahrscheinlich hält. Diesen Angaben widerspricht Fittig†) geradezu. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, dass das α Cymol sich nicht direct mit zwei Atomen Brom verbindet. Es bildet sich vielmehr ein schweres, öliges, weder für

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XC., 252.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII., 66.

***) Jahresber. 1858, 426, Anmerk.

†) Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 289.

sich, noch mit den Wasserdämpfen unzersetzt destillirbares Substitutionsproduct. Die Versuche Fittigs, eine krystallisirte, bromreichere Verbindung zu erhalten, waren vergebens. Ausserdem hat Fittig das chemische Verhalten des α Cymols und β Cymols studirt und dabei gefunden, dass diese beiden gleich zusammengesetzten Körper Nitroverbindungen liefern, die sich von einander unterscheiden und Fittig hält demnach die Verschiedenheit dieser beiden Kohlenwasserstoffe für erwiesen.

Um nun das mir gestellte Problem zu lösen, war ich bemüht, mir das einfach gechlorte Substitutionsproduct des Cymols $C_{10}H_{13}Cl$, welches das Chlor jedoch nur in der Seitenkette enthalten durfte, zu verschaffen. Dieses Chlorcymol sollte durch die Einwirkung von alkoholischem Kaliumacetat Cumylacetat geben, das dann als Ausgangspunkt der übrigen Cymol-Abkömmlinge dienen sollte, wobei ich, gestützt auf die Erfahrungen Atkinson's*), dass nämlich die Chlorverbindung des Aethylens $C_2H_4Cl_2$ nur schwierig auf eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat einwirkt, meine Zuflucht zu eingeschmolzenen Röhren nahm. Zu diesem Ende habe ich folgendes Verfahren befolgt; Zuerst wurde das α Cymol durch fractionirte Destillation von dem Cuminaldehyd getrennt und durch mehrere Tage in einem Kochkolben mit verkehrtem Liebig'schen Kühler mit Natrium gekocht, dann destillirt und über Natrium rectificirt. Die Menge des so rectificirten Cymols betrug 125 Grm. Darauf wurde mit Hilfe desselben Apparates bei dem Kochpunkte des Cymols etwas mehr als die berechnete Menge von Chlor, welches ich aus Chlorwasserstoffsäure und saurem chromsaurem Kali entwickelt habe, eingeführt. Die Reaction verläuft bei einem temperirten Gasstrome regelmässig unter Entwicklung von Strömen von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Tritt jedoch die Chlorentwicklung stärker auf, so entzündet sich der Dampf des Cymols in der Chloratmosphäre unter Abscheidung von Koble. Um dieses zu verhüten, habe ich durch ein T-Rohr Kohlensäure mit dem Chlorgase gemengt und dieses so verdünnte Chlorgas auf das siedende Cymol einwirken lassen, wodurch die Reaction regelmässig verlief. Das gechlorte Product wurde mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und der Rectification unterworfen, die jedoch wegen der Zersetzung des gechlorten Productes unterbrochen wurde. Bei einer Wiederholung der Arbeit werde ich mich des Vacuums bedienen, um so möglichst die Zersetzung des Chlorproductes zu vermeiden. Eine Analyse des Rohproductes gab 15,69 pCt. Chlor; die Theorie fordert für die Formel $C_{10}H_{13}Cl$ 21,07 pCt. Chlor.

Ich habe dieses gechlorte Product auf eine concentrirte alkoholische Lösung von geschmolzenem Kaliumacetat in zugeschmolzenen

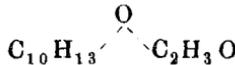
*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX., 232.

Röhren bei einer Temperatur von 150° C. im Luftbade durch mehrere Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigte die massenhafte Abscheidung von Chlorkalium, dass die Einwirkung stattgefunden habe. Der Röhreninhalt wurde von Chlorkalium abfiltrirt, aus dem Filtrat der Alkohol abdestillirt und die Vorlage gewechselt, als das Thermometer die Höhe von 236° C. erreicht hatte. Das überdestillirte ölige Product wurde mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, rectificirt und über trockenem Chlorcalcium entwässert. So dargestellt, ist dieser Körper eine ölartige, eigenthümlich angenehm riechende Flüssigkeit, deren Geruch an den des Oeles des Rosenholzes erinnert.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

- I. 0,1866 Grm. Substanz gaben 0,5065 Grm. CO₂ und 0,1677 Grm. H₂O, entsprechend 74,04 pCt. C und 9,9 pCt. H;
 II. 0,1669 Grm. Substanz gaben 0,4523 Grm. CO₂ und 0,1500 Grm. H₂O, entsprechend 73,91 pCt. C und 9,96 pCt. H.

Die Formel



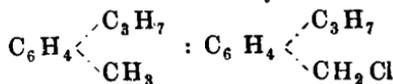
verlangt 75,01 pCt. C und 8,33 pCt. H.

		Theorie		Versuch
C ₁₂	...	144	...	75,01
H ₁₆	...	16	...	8,33
O ₂	...	32	...	16,66
		<u>192</u>		<u>100,00</u>
			I.	74,04
			II.	73,91,
			I.	9,9
			II.	9,98,
				—
				—

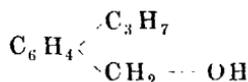
Wenn auch der Kohlenstoff zu niedrig und der Wasserstoff zu hoch ausgefallen ist, so beweist das nur, dass mein Cumylacetat nicht absolut rein war, und höchst wahrscheinlich etwas Cymol beigemischt enthält. Doch die bedeutende Annäherung an die von der Theorie geforderten Werthe und der Abstand derselben von der Zusammensetzung des Cymols, welches einen Procentgehalt von 89,56 pCt. Kohlenstoff fordert, sprechen offenbar für die Verwirklichung meiner Idee. Uebrigens habe ich das gechlorte Cymol auf eine alkoholische Lösung von reinem Cyankalium unter analogen Verhältnissen einwirken lassen und ein Product erhalten, das wie das Benzylcyanid aussieht und eben so betäubend nach Cyan riecht.

Es wird jetzt meine Sorge sein, das gechlorte Cymol rein zu erhalten und aus diesem auf dem hier beschriebenen Wege den entsprechenden Alkohol und durch Oxydation desselben die ihm correspondirende Säure zu bekommen, und ebenso aus dem Cumylcyanid durch alkoholische Kalilösung die daraus resultirende Säure zu bilden.

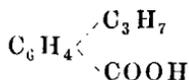
Hier sieht nun die Theorie nachfolgende mögliche Fälle voraus: Ist nämlich die Substitution in der Methylkette des Cymols



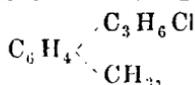
erfolgt, so muss ich auf diese Art auf den Cuminalkohol



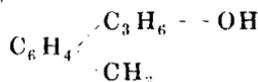
resp. die Cuminsäure



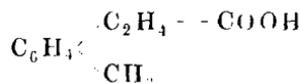
kommen; ist jedoch das Chlor in der Propylkette des Cymols



so werde ich unbedingt ein Isomeres des Cuminalkohols

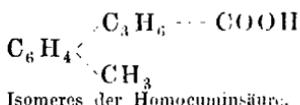
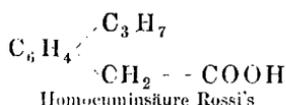
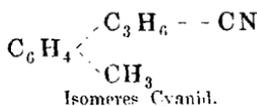
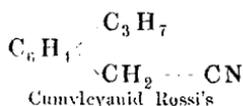
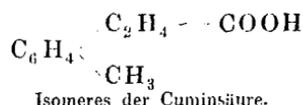
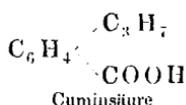
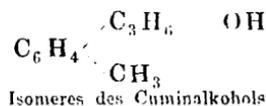
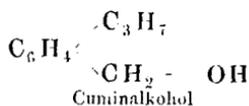
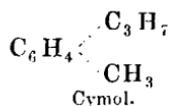


und der Cuminsäure

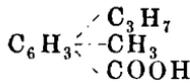


erhalten.

Ebenso interessant wird es, ob ich durch die Zersetzung des Cumyleyamids zur Homocuminsäure Rossi's gelangen oder ein Isomeres derselben erhalten werde. Nachstehende Formeln werden das Gesagte klar machen:



Ich hatte übrigens noch vor vermittelst der Merz'sehen Reaction, Cymolsulfosäure auf Cyankalium einwirken zu lassen, um so ein anderes Isomeres der Homocuminsäure,



die Propylmethylphenylameisensäure zu erhalten und hoffe auf diese Art durch meine Versuche weitere Beiträge zu liefern, um die chemische Natur des α Cymols aufzubellen.

140. J. Y. Buchanan: Ueber die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf unterschwefligsaures Blei.

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Edinburgh. Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Das unterschwefligsaure Blei wurde durch Fällen einer Bleiacetatlösung mit unterschwefligsaurem Natron dargestellt. Der so erhaltene Niederschlag wurde bei 100° getrocknet und mit zwei Molekülen PCl_5 in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler behandelt. Die Reaktion begann von selbst und wurde später durch Erwärmen unterstützt. Der Apparat gestattete die Absorption der entweichenden Gase durch Wasser. Nach beendigter Einwirkung wurden die flüchtigen Producte abdestillirt und fractionirt. Die Flüssigkeit fing bei 60° an zu sieden und wurde in drei Theilen aufgefangen, nämlich unter 100° , von 100° bis 111° und über 111° . Ein constanter Siedepunkt liefs sich nicht beobachten. Die Flüssigkeit war fast vollständig unter 120° übergegangen, es blieben nur ungefähr zwei Tropfen einer braunen Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt überdestilliren liefs und mit Wasser übergossen eine schmierige Masse von Schwefel gab. In der wässrigen Flüssigkeit liefsen sich H_3PO_4 und SO_2 nachweisen.

Die drei Fraktionen wurden auf folgende Weise weiter getheilt. Die Erste (unter 100°) in drei Portionen, siedend — unter 75° , zwischen 75° und 102° und zwischen 102° und 108° . Die Zweite (100° bis 111°) in zwei Portionen — 100° bis 112° und 112° bis 116° . Die Dritte wurde ihrer geringen Menge halber nicht weiter getheilt. Um die Natur der so erhaltenen Producte zu ermitteln, wurden sie mit Wasser zersetzt und die so gebildeten Säuren untersucht.

Fraktion unter 75° — in kaltes Wasser geworfen, zersetzte sich langsam. Beim Erwärmen trat die Zersetzung unter geringer Schwefel-Ausscheidung ein, und in der wässrigen Flüssigkeit wies man SO_2 , HCl und H_3PO_4 nach.

Fraktion 75° — 102° — zersetzte sich mit Wasser aufangs ziemlich langsam, etwa wie Phosphoroxychlorid, es blieb ein Tropfen, der sich erst beim Erwärmen löste, und zwar unter geringer Opalirung. Man wies SO_2 , HCl und H_3PO_4 nach.