

71. Fr. Landolph: Ueber einige Derivate des Cymols.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; mitgetheilt von Th. Zincke.)

Das Cymol ist bis jetzt nur in sehr beschränktem Maasse einer genauern Untersuchung unterworfen worden. Man hat ausser den Oxydationsprodukten, der Sulfosäure und der Trinitroverbindung kein gut charakterisirtes Derivat daraus dargestellt. Es hat dieses wohl hauptsächlich seinen Grund darin gehabt, dass einerseits das theure *Oleum cumini* nur wenig Cymol enthält, andererseits aber die Darstellung von Cymol aus Kampfer durch Destillation mit Chlorzink eine mühsame und wenig Ausbeute liefernde Arbeit ist. Seit jedoch Pott anstatt Chlorzink fünffach Schwefelphosphor in Anwendung gebracht hat, ist die Darstellung keine so schwierige und man kann das Cymol in grösserer Menge und völlig rein gewinnen.

Das Cymol gehört bekanntlich der Parareihe an; es liefert bei der Oxydation Toluylsäure und Terephtalsäure, so dass es ein schätzbares Material zur Darstellung reiner Toluylsäure geworden ist und daher in vielen Fällen das synthetische Dimethylbenzol ersetzen kann. Es ist dieses letztere nicht unwichtig, denn seit Fittig in dem gewöhnlichen Xylol zwei isomere Xylole nachgewiesen hat,^{*)} ist eine Revision der älteren Arbeiten über Xylol zur Nothwendigkeit geworden; es gilt dieses besonders von den durch Oxydation substituirtter Xylole erhaltenen Substitutionsprodukten der Toluylsäure, denn nur in den wenigsten Fällen weiss man, ob dieselben der gewöhnlichen Toluylsäure oder der Isotoluylsäure entsprechen.

Aber das Cymol konnte möglicherweise auch weiter zur Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit drei Seitenketten benutzt werden; die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe müssen dann bei der Oxydation dieselben Produkte liefern, wie die aus reinem Paraxylol dargestellten.

Herr Landolph hat nun zunächst Monobromcymol durch Eintropfen von Brom in das mit etwas Jod versetzte und gut abgekühlte Cymol dargestellt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen und wiederholtes Fraktioniren gereinigt, bildet das Monobromcymol C_9H_8Br $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C_8H_7 \end{array} \right.$ eine wasserhelle, schwach cymolartig riechende

^{*)} Uebrigens kommen auch Xylole im Handel vor, welche nur aus einer Modification bestehen, oder eine zweite nur in verschwindend kleiner Menge enthalten. Ich habe in letzter Zeit ein Xylol untersucht, welches Hr. Professor Kekulé 1867 von Coupler erhalten hatte und welches bei der Oxydation nur Terephtalsäure lieferte. Ein anderes, von Henner & Co. bezogenes Xylol, welches übrigens noch Benzol und Toluol enthielt, gab bei der Oxydation nur Isophtalsäure. Dieses letztere Xylol war der Angabe nach durch die Sulfosäure gereinigt und es scheint daher, als könne auf diese Weise eine Trennung der beiden Xylole, oder doch eine Reindarstellung des Isoxylole erreicht werden. Th. Z.

Flüssigkeit. Es siedet bei 228 — 229° (Thermometerkugel im Dampf); bei 233 — 235°, wenn sich die ganze Quecksilbersäule im Dampfe der Flüssigkeit befindet. Das sp. Gew. beträgt bei 17,5° 1,269. Das Brom ist in dieser Verbindung mit ausserordentlicher Festigkeit gebunden; es gelang nicht, das Bromcymol durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium in Dimethylpropylbenzol überzuführen oder durch Natrium und Kohlensäure in eine Monocarbonsäure umzuwandeln. Die Festigkeit, mit welcher die Haloide in derartigen Benzolderivaten gebunden sind, hängt augenscheinlich von der Stellung derselben ab; nehmen die Haloidatome den Paraplatz ein, so werden sie mit Leichtigkeit ausgetauscht, stehen sie an einem der andern Plätze, so findet nur schwer oder gar nicht ein Austausch statt.

Bessere Resultate wurden bei der Oxydation des Bromcymols erhalten. Von verdünnter Salpetersäure (1 Theil gewöhnliche Säure, 4 Theile Wasser) wird das Bromcymol mit Leichtigkeit oxydirt; es entsteht eine Bromtoluylsäure. Aehnlich wirkt eine Mischung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure; es bildet sich hier, wenn auch in geringerer Menge, dieselbe Bromtoluylsäure, aber keine 2-basische Säure, während ein Theil des Bromcymols zerstört wird.

Die Bromtoluylsäure $C_6H_3Br \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$ ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich, sie krystallisirt aus letzterem in feinen Nadeln oder Blättchen. Heisser verdünnter Weingeist löst die Säure leicht und scheidet sie beim Erkalten in glänzenden Blättchen ab; auch in Aether, Chloroform u. s. w. ist sie leicht löslich. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Bromtoluylsäure; ihr Schmelzpunkt liegt bei 203 — 204°, sie sublimirt in schönen glänzenden, breiten Nadeln. Durch Behandeln mit Natriumamalgam wird mit Leichtigkeit alles Brom entzogen, man erhält die gewöhnliche bei 176° schmelzende Toluylsäure. Ein Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wirkt zerstörend ein, es tritt Kohlensäure und freies Brom auf, aber der grösste Theil der Säure ist selbst nach tagelangem Kochen unverändert. Eine zweibasische Säure konnte hier so wenig wie bei der Oxydation des Bromcymols nachgewiesen werden.

Das Calciumsalz $Ca(C_6H_3BrO_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, baumartig verzweigten Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer löslich.

Das Baryumsalz $Ba(C_6H_3BrO_2)_2 + 4H_2O$ gleicht im äussern Habitus dem Calciumsalz, ist aber in kaltem und auch in heissem Wasser schwerer löslich.

Bromnitrotoluylsäure $C_6H_2(NO_2)Br \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$. Trägt man Bromtoluylsäure in erwärmte, ganz concentrirte Salpetersäure

ein, so löst sie sich langsam auf und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich die Nitrosäure ab. Zweckmässiger ist es, die Lösung noch einige Zeit zu digeriren und erst dann in Wasser zu giessen. Die Bromnitrotoluylsäure ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, aus welchem sie in nadelförmigen Krystallen anschießt. In Alkohol, Aether, Benzol ist sie löslich, aus heissem, verdünntem Weingeist krystallisirt sie in langen feinen, verästelten Nadeln; mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Die Säure zeigt keinen constanten Schmelzpunkt, sie zersetzt sich während des Schmelzens, welches ungefähr bei 170 bis 180° stattfindet, unter Braunfärbung. Ihr Baryumsalz lässt sich aus Wasser nur schwierig in guten Krystallen erhalten; beim Verdampfen einer wässrigen Lösung scheiden sich blättrige Krystalle ab, die, einmal abgeschieden, vom Wasser nur langsam gelöst werden. Besser krystallisirt das Salz aus heissem, verdünntem Weingeist, man erhält es in sternförmig gruppirten Nadeln, welche der Formel $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{BrO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Ob nun die auf erwähnte Weise dargestellte Bromtoluylsäure identisch ist oder nicht mit einer der bis jetzt bekannten Bromtoluylsäuren lässt sich mit Sicherheit nicht entscheiden.

In den Eigenschaften stimmen sowohl die freien Säuren, als auch deren Salze mit der von Ahrens (Ann. Ch. Pharm. 147. 31) aus Steinkohlensxyloxyd dargestellten Bromtoluylsäure überein; doch kann eine Identität wohl kaum stattfinden, da Ahrens einer weitem Mittheilung zu Folge (Zeitschr. Chem. 1869. 102) aus jener Säure durch Reduktion Isotoluylsäure erhalten hat, während die aus Bromcymol dargestellte bei gleicher Behandlung gewöhnliche Toluylsäure liefert. Sie wird aber wahrscheinlich identisch sein mit einer aus reinem Paraxyloxyd darstellbaren Bromtoluylsäure. Das Paraxyloxyd kann allerdings nur ein Bromcymol liefern, bei der Oxydation können aber aus demselben 2 Bromtoluylsäuren entstehen, je nachdem das in der Nähe des Broms befindliche oder das von demselben entfernt stehende Methyl oxydirt wird; die Säuren müssen den Stellungen 1, 2, 4 und 1, 3, 4 entsprechen. Das Cymol ist ebenfalls ein Paraderivat, es kann beim Bromiren 2 Bromcymole — 1, 2, 4 und 1, 3, 4 — liefern, die bei der Oxydation je eine Säure geben werden, da hier stets das Propyl zuerst der Oxydation unterliegt. Bei den obigen Versuchen wurde immer nur eine Bromtoluylsäure erhalten und es ist daher wohl anzunehmen, dass das Bromcymol im Wesentlichen aus einer Modification besteht.

Gelegentlich der erwähnten Untersuchung hat Hr. Landolph versucht, aus den hochsiedenden Nebenprodukten von der Cymol-

darstellung, welche sich im hiesigen Laboratorium in Menge angesammelt hatten, das von Fittig, Köbrich und Jilke entdeckte Laurol abzuscheiden. Es gelang jedoch nicht, einen derartigen Kohlenwasserstoff zu erhalten; jene Produkte stellten sich als Gemenge von Cymol mit phenolartigen Körpern heraus.

Es scheint demnach, als verlief die Einwirkung des fünffach Schwefelphosphors auf Kampfer in einer andern Weise als die des Chlorzinks.

72. Giov. Barbaglia: Ueber die Benzylsulfosäure.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé; eingegangen am 29. März.)

Als Sulfosäuren oder Sulfonsäuren bezeichnet man bekanntlich wesentlich diejenigen schwefelhaltigen Säuren, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Substanzen gebildet werden. Die Beobachtung, daß derartige Säuren durch schrittweise Reduktion in Sulfhydrate umgewandelt werden können, hat zu dem Schluss geführt, der Schwefelsäurerest: SO_3H stehe mit der Kohlenstoffgruppe des Benzols durch Vermittlung des Schwefels in Verbindung. Der Name Sulfosäuren oder Sulfonsäuren ist dann auch auf zahlreiche schwefelhaltige Säuren aus der Klasse der Fettkörper ausgedehnt worden, nicht nur auf diejenigen, die durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Schwefelsäure-Anhydrid auf gewisse Substanzen gebildet werden, sondern auch auf alle die Säuren, welche durch Oxydation von Sulfhydraten, von Bisulfiden, von Sulfocyanaten etc. erhalten werden können. Für alle diese Substanzen hat man natürlich auch eine analoge Constitution angenommen wie für die Sulfosäuren der aromatischen Gruppe. Man erinnert sich nun weiter, dass Strecker vor einigen Jahren eine neue Reaction kennen gelehrt hat, durch welche derartige Sulfosäuren erhalten werden können. Diese Reaction besteht darin, dass man Chlor-Brom- oder Jod-Verbindungen mit einer wässrigen Lösung eines neutralen schwefligsauren Salzes kocht. Dabei tritt, unter Elimination von Metall-Chlorid oder Bromid, der Rest SO_2K an die Stelle des austretenden Haloid's, und man hat daher den Schluss für berechtigt gehalten, in der schwefligen Säure, resp. den schwefligsauren Salzen seien die Atome in folgender Weise verkettet:



Nach dieser von Strecker aufgefundenen Reaction sind von Strecker selbst und namentlich von einigen seiner Schüler zahlreiche Sulfosäuren dargestellt worden. Alle diese Substanzen werden für wahre Sulfosäuren angesehen und mit den gleich zusammengesetzten Körpern für identisch erklärt, die vorher auf anderem Wege dargestellt