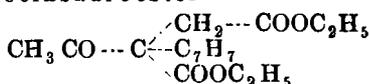


Benzylacetsuccinsäureester



wurde aus Acetsuccinsäureester, Natriumäthylat und Benzylchlorür dargestellt. Derselbe siedet unzersetzt bei 310° und besitzt das spec. Gewicht 1.088 bei 15° gegen Wasser von 16.5° .

| | Berechnet | Gefunden |
|-----------------|-----------|----------|
| C ₁₇ | 66.67 | 66.75 |
| H ₂₂ | 7.19 | 7.17 |
| O ₅ | 26.14 | — |

Wahrscheinlich werden alle diese Benzylverbindungen die den Aethylacetessigestern analogen Zersetzungerscheinungen zeigen.

Würzburg, Chem. Univers.-Laboratorium.

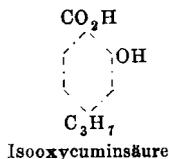
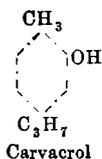
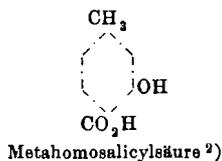
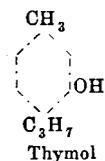
262. Oscar Jacobsen: Ueber die Isooxycuminsäure aus Carvacrol.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung habe ich bereits erwähnt¹⁾, dass aus Thymol, ebenso wie aus Paraxylenol, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd zunächst die bei 177° schmelzende Oxytoluylsäure (Metahomosalicylsäure), aus dieser durch weitere Oxydation Oxyterephthalsäure gebildet wird, dass hingegen die Reaction bei dem Carvacrol zwar schliesslich ebenfalls zur Oxyterephthalsäure, in der ersten Phase aber zu einer Isooxycuminsäure führt.

Es scheinen also bei der Kalischmelzung derartiger Phenole ganz allgemein und unabhängig von der Länge der Alkylseitenketten diejenigen der letzteren zuerst der Oxydation zu verfallen, welche dem Hydroxyl benachbart sind:



¹⁾ Diese Berichte XI, 573.

²⁾ Mit Bezug auf eine Bemerkung von Tiemann und Schotten (diese Berichte XI, 781) möchte ich hier erwähnen, dass ich auf die Parastellung von Methyl

Bei der Darstellung des zu den betreffenden Versuchen dienenden Carvacrols habe ich auf völlige Reinheit der Materialien grosses Gewicht gelegt, und da die Eigenschaften der von mir erhaltenen Durchgangsprodukte in mancher Hinsicht von älteren Angaben abweichen, glaube ich dieselben vor Beschreibung der Oxysäure hier kurz zusammenstellen zu sollen.

Als Ausgangsmaterial diene käufliches, schon ziemlich reines Campher-Cymol. Dasselbe wurde wiederholt mit kleinen Mengen Schwefelsäure geschüttelt und der darauf nach der Fractionirung bei 173—176° übergehende Antheil in Sulfonsäure verwandelt.

Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Cymol erst beim Erhitzen gelöst, — sehr leicht bei 90—100°. Durch Zusatz grösserer Mengen rauchender Schwefelsäure kann man die Lösung selbst unter 0° bewirken.

In beiden Fällen entsteht nur eine, und zwar dieselbe Sulfonsäure.

Auf Zusatz einer geeigneten Menge Wasser zu der schwefelsäurehaltigen Lösung entstehen zwei Schichten. Die obere ist eine concentrirte, schwefelsäurehaltige Lösung der Sulfonsäure, die untere, ganz farblose, besteht aus verdünnter Schwefelsäure, der kaum eine Spur von Sulfonsäure beigemischt ist.

Die obere Schicht kann lange flüssig bleiben, erstarrt aber beim Abkühlen oder auf Zusatz eines fertigen Krystalls fast vollständig zu einer blättrigen Krystallmasse wässriger Sulfonsäure.

In dieser Schwerlöslichkeit der Sulfonsäure in verdünnter Schwefelsäure, die hier noch mehr als bei den homologen hervortritt, findet eine auffallende Angabe von Gerhardt und Cahours ihre späte Erklärung. Diese reinigten Cymol dadurch, dass sie es in Schwefelsäure lösten und „durch Wasser wieder abschieden“.

Das Abgeschiedene war nicht Cymol, sondern Cymolsulfonsäure, durch deren Destillation aber natürlich wieder Cymol erhalten wurde.

Auch von ätherhaltigem Wasser wird die an und für sich sehr leicht lösliche Cymolsulfonsäure nur wenig gelöst. Wird eine mit Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung der letzteren mit Aether geschüttelt, so bilden sich, ähnlich wie bei der Behandlung von Gerbsäure mit Aether und Wasser, drei Schichten. Die zwischen der verdünnten Schwefelsäure und der Aetherschicht befindliche ist eine ätherhaltige concentrirte wässrige Lösung der Sulfonsäure.

Die Cymolschwefelsäure — $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot C_3H_7 \cdot \overset{4}{SO_3} \overset{2}{H}$
 $+ 2H_2O$ — bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus ver-

und Carboxyl in der Metahomosalicylsäure nicht allein aus deren weiterer Oxydation zu Oxyterephthalsäure, sondern auch aus ihrer Entstehung aus Paraxylol (und aus Thymol) geschlossen habe. Beide Vorgänge zusammenhaltend, wird man an eine Atomumlagerung nicht denken können.

dünnter Schwefelsäure grosse, meist tafelförmig ausgebildete, farblose Krystalle.

In ihrem Krystallwassergehalt ($2\text{H}_2\text{O}$) stimmt sie überein mit allen homologen, die ich bisher untersucht habe.

Cymolschwefelsaures Barium — $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\cdot\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ — krystallisirt gut in länglichen, an beiden Enden dachförmig zugespitzten Blättern, die sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem viel leichter lösen und bei vollständiger Reinheit leicht von 1—2 Cm. Länge erhalten werden können.

2.3880 Gr. des Salzes verloren bei 130° 0.2100 Gr. Wasser, = 8.79 pCt. Das Salz war dann völlig wasserfrei. Die obige Formel verlangt 8.75 pCt. Wasser.

Ein zweites Bariumsalz habe ich trotz mancher Abänderung der Krystallisationsbedingungen nie erhalten.

Cymolschwefelsaures Natrium — $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\cdot\text{SO}_3\text{Na} + 5\text{H}_2\text{O}$ — ist leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in sehr grossen, rhombischen Blättern, die in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch verwittern und bei 100° alles Krystallwasser verlieren.

2.2352 Gr. des sorgfältig zwischen Fliesspapier gepressten Salzes verloren 0.6390 Gr. Wasser, = 28.59 pCt. Die Formel mit $5\text{H}_2\text{O}$ verlangt 27.61 pCt.

Das reine Cymol, welches aus dem umkrystallisirten Natriumsalz durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschieden wurde, siedete bei $175\text{—}175.5^\circ$ (Barometerstand 763 Mm.). Das spec. Gewicht fand ich bei $0^\circ = 0.87180$, bei $10^\circ = 0.86035$, den Brechungsindex für D bei $10^\circ = 1.4915$.

Das Cymol erwies sich gegen polarisirtes Licht vollständig inactiv. (Auch das nicht aus Sulfonsäure abgeschiedene).

Zur Darstellung des Carvacrols wurde das reine cymolschwefelsaure Natrium mit der dreifachen Menge Kaliumhydroxyd gelinde geschmolzen, die mit Salzsäure übersättigte Lösung der fast farblosen Schmelze mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung des Carvacrols durch wiederholtes Schütteln mit Sodalösung die kleine Menge der durch Oxydation entstandenen Säuren entfernt.

Das Carvacrol war eine farblose Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichen, nur in der Hitze stechenden Geruch. Seinen Siedepunkt fand ich (ganz wie Kekulé und Fleischer) bei 237° (Barometerstand 758 Mm. Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Spec. Gewicht = 0.98558 bei 15° (gegen Wasser von gleicher Temperatur). Brechungsindex für D bei $10^\circ = 1.5252$.

Auf -20° abgekühlt wird das reine Carvacrol anfangs sehr dickflüssig und erstarrt bald darauf zu einer aus langen, feinen Nadeln

bestehenden Krystallmasse. Bei -7° blieb die einmal erstarrte Substanz noch fest, bei -3° trat sehr langsam, bei 0° rasch Verflüssigung ein. Der Schmelzpunkt des Carvacrols wird also nahe bei 0° liegen.

Mit Eisenchlorid giebt Carvacrol keine Färbung.

Durch anhaltendes mässiges Erhitzen mit Kaliumhydroxyl wurde aus diesem Carvacrol die Säure hergestellt, die ich, ohne vorläufig über die Constitution der darin enthaltenen Propylgruppe eine Meinung auszusprechen, als Isooxycuminsäure bezeichnen will.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen, womit sie sich leicht verflüchtigt, liess sich die Säure leicht rein gewinnen.

Aus den warmen verdünnten Lösungen ihrer Salze wird sie auf Salzsäurezusatz in wasserfreien, flachen Nadeln oder kurzen Blättchen ausgeschieden, die auf Fliesspapier zu einer seideglänzenden Decke zusammentrocknen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 93° .

Bei der Analyse gaben 0.2486 Gr. der geschmolzenen Säure 0.6072 Gr. CO_2 und 0.1558 Gr. H_2O , entsprechend 66.61 pCt. Kohlenstoff und 6.96 pCt. Wasserstoff. Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ verlangt 66.66 pCt. C und 6.66 pCt. H).

In kaltem Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, in heissem erheblich reichlicher. Trotz ihrer grossen Verdünnung giebt die kalte wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine sehr intensive roth-violette Färbung.

In Alkohol, Aether und Chloroform löst sich die Säure sehr leicht.

Ihr Bariumsalz krystallisirt gut in kleinen, rhombischen Tafeln oder in harten, kurzen Prismen. In der Kälte ist es ziemlich schwer löslich. Es enthält kein Krystallwasser; die grösseren Krystalle schliessen aber leicht Mutterlauge ein und werden dann beim Trocknen in kleine, rhombische Tafeln zerklüftet, ohne ganz auseinander zu fallen.

Das Calciumsalz ist ziemlich leicht löslich. Es krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung ohne Krystallwasser in grossen, sternförmigen Gruppen seideglänzender, dicht strahlig verwachsener Nadeln.

Das Kaliumsalz ist sehr leicht löslich, aber gut krystallisirbar.

Seine concentrirte Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig violetten Niederschlag, der sich in viel Wasser mit schön rothvioletter Farbe löst.

Eisenoxydulsalze geben keine Fällung oder Färbung. Magnesiumsalze werden ebenfalls nicht gefällt. Zinksalze geben einen weissen Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist und sich beim Erkalten seiner heiss gesättigten Lösung in hübschen, sternförmig gruppirten

Krystallblättchen ausscheidet. In ähnlicher Weise erhält man das Cadmium- und das Silbersalz in deutlichen Krystallblättchen.

Die durch Quecksilberchlorid entstehende weisse Fällung ist amorph, in viel Wasser, namentlich in der Hitze, ebenfalls löslich. Mangansalze geben nur bei grosser Concentration der Lösungen einen Niederschlag, der sich in der Hitze leicht löst und beim Erkalten grosse, blättrige Krystalle bildet. Kupfersalze bewirken eine flockige, apfelgrüne, in viel Wasser lösliche Fällung. Beim Kochen der Lösung scheidet sich ein basisches Salz aus.

Beim Erhitzen der Isooxycuminsäure tritt zwischen 235 und 238° die Erscheinung des Siedens ein; die Säure zersetzt sich aber dabei zum grossen Theil in Kohlensäure und das entsprechende Phenol.

Von gewöhnlicher concentrirter Salzsäure wird die Säure bei 170—175° noch nicht angegriffen, leicht aber bei 190°.

Das dabei entstehende Metapropylhydroxybenzol bildet zunächst eine farblose Flüssigkeit. Seinen Siedepunkt fand ich bei 228° (Quecksilberfaden ganz in Dampf).

In Wasser ist es nur spurweise löslich. Die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid sehr schwach blau. Die alkoholische Lösung wird durch dies Reagens grün gefärbt. Bei starker Abkühlung erstarrte das Phenol zu einer langfasrig krystallinischen Masse. Dieselbe wurde auf einer porösen Thonplatte ausgesogen und noch einmal umgeschmolzen, worauf der Schmelzpunkt der Krystalle bei + 26° gefunden wurde.

Durch Bromirung des Phenols erhielt ich nur flüssige Produkte.

Beim Lösen in Schwefelsäure scheint nur eine Sulfonsäure zu entstehen.

Das Bariumsalz derselben scheidet sich aus der concentrirten Lösung in undeutlich krystallinischen, harten Krusten aus; das Natriumsalz krystallisirt sehr schön in grossen Blättern.

Eisenchlorid färbt die Lösungen dieser Salze violettroth.

263. E. Weinberg: Ueber eine gebromte α -Metaxyloisulfonsäure.

[Aus dem chemischen Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 7. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um zu einem Monobromderivat der 1, 3, 4 Metaxyloisulfonsäure zu gelangen, wurde zunächst die Bromirung einer kalten, concentrirten wässrigen Lösung der krystallisirten Sulfonsäure selbst versucht. Die Einwirkung des Broms verlief aber hierbei nicht in der gewünschten Weise. Es wurde Schwefelsäure gebildet und Tribromxyloisulfonsäure gebildet, neben welchem nur sehr wenig Monobromsulfonsäure entstand.