

109. Oscar Jacobsen: Ueber Isocymol (Paramethylcumol).

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

(Eingegangen am 10. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Schlusse einer Mittheilung über die Synthese des Cymols aus Parabromtoluol und Normalpropyljodid¹⁾ erwähnte ich, dass der Versuch einer analogen Darstellung des Paraisopropyltoluols mich ebensowenig wie früher Fittig und Hoogewerff zu dem gewünschten Resultat geführt habe.

Die Kenntniss des genannten Kohlenwasserstoffs erschien mir aber insofern unbedingt erforderlich, als bei allen bisherigen Arbeiten, welche über die Natur der Propylgruppe im Cymol Aufschluss geben sollten, die Möglichkeit einer Täuschung durch eine vielleicht überaus grosse Aehnlichkeit zwischen den betreffenden Derivaten des Parapropyl- und des Paraisopropyltoluols nicht ausgeschlossen war. Namentlich schien die von Kraut²⁾ ausgeführte Darstellung des Cymols aus Cuminalkohol den Gedanken an eine solche täuschende Aehnlichkeit zwischen den Bariumsalzen der Cymolschwefelsäure und der Isocymolschwefelsäure nahe zu legen.

Nach dem vergeblichen Versuch, Isopropyl in Toluol einzuführen, sah ich mich auf den umgekehrten Weg, auf die Einführung von Methyl in Cumol, angewiesen.

Die Möglichkeit, das Methyl hierbei in die Parastellung zu bringen, war vorläufig garantirt durch die Beobachtung von Meusel³⁾, welcher durch Einwirkung von Brom auf Cumol ein zu Parabrombenzoesäure oxydirbares Monobromcumol erhielt.

Zur Darstellung des erforderlichen Cumols wurden je 15 g reiner Cuminsäure zunächst mit 50 g gebranntem Kalk innig gemengt, dann 50 g grober Eisenfeile hinzugemischt und das Ganze aus einer im Sandbad stehenden Glasretorte destillirt.

Durch den Zusatz der Eisenfeile werden die Uebelstände, welche in der schlechten Wärmeleitung und in dem Zusammensintern der Kalkmischung ihren Grund haben, völlig vermieden. Die gleichmässige Destillation des Cumols vollendet sich bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, und die Glasretorte kann unbegrenzt oft für neue Operationen wieder benutzt werden. In zehn derartigen Operationen wurden aus 150 g Cuminsäure 99 g Rohcumol erhalten.

Die wiederholte Fractionirung über Natrium lieferte neben weniger reinen Antheilen 80 g vollständig zwischen 151 und 152.5⁰ übergehendes Cumol.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2051.

²⁾ Annal. d. Ch. 192, S. 225.

³⁾ Inaug. Dissert. Göttingen 1867, S. 29.

In diesen 80 g reinen Cumols wurden 10 g Jod aufgelöst und zu dem im Schnee stehenden Lösung sehr langsam 107 g Brom hinzuge-tröpfelt. Die mit Kalilauge gewaschene Flüssigkeit wurde zuerst im Wasserdampfstrom, dann, nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium, für sich destillirt. Das Destillat war ohne Weiteres fast reines Monobromcumol, welches wesentlich zwischen 216 und 217.5⁰ und fast bis zum letzten Tropfen bis 219⁰ übergang.

Seine Menge betrug 110 g, während Meusel ohne Anwendung von Jod wegen reichlicher Substitution in der Seitenkette aus 100 g Cumol nur 10 g Monobromcumol erhielt.

Ein kleiner Theil des Monobromcumols wurde durch anhaltendes Schütteln mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat bei 100⁰ vollständig oxydirt. Die entstandene Säure erwies sich als Parabrombenzoësäure. Ihr Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 252⁰, und selbst die aus der Mutterlauge erhaltenen letzten Antheile schmolzen nicht unter 248⁰.

Danach ist also, wie schon Meusel fand, das direct entstehende Monobromcumol die Paraverbindung, und zwar ohne eine irgend in Betracht kommende Beimengung von Isomeren.

Das Parabromcumol ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, welche bei — 20⁰ nicht fest wird und in ganz reinem Zustande bei 217⁰ siedet. (Nach Meusel bei 218 — 220⁰).

Das spec. Gewicht fand ich bei 15⁰ = 1.3014 gegen Wasser von gleicher Temperatur. (1.3223 bei 13⁰ nach Meusel.)

Es wurden nun in zwei Kolben je 50 g Parabromcumol mit 60 g Methyljodid, 75 g trockenem Aether und 30 g Natrium versetzt.

Die Einwirkung war bei 0⁰ zunächst sehr träge. Sie wurde durch Zusatz einiger Tropfen Essigäther entschiedener in Gang gebracht und durch Einstellen der Kolben in Schneewasser oder Herausheben in die Zimmertemperatur so geleitet, dass beständig ein mässiges Sieden des Aethers stattfand, welcher dann aus einem langen, aufwärts gerichteten Glasrohr zurücktropfte.

Nach beendigter Einwirkung zeigte sich, dass trotz des Ueberschusses an Methyljodid eine nicht unerhebliche Menge Cumol regenerirt war. Die Hauptmenge der vorhandenen Kohlenwasserstoffe ging aber bei der fractionirten Destillation erst zwischen 160 und 175⁰ über.

Aus diesem Antheil wurden durch wiederholtes Destilliren über Natrium schliesslich 19 g des vollständig zwischen 170 und 173⁰ übergehenden, neu entstandenen Kohlenwasserstoffs erhalten.

Ein kleiner Theil dieses Kohlenwasserstoffs wurde mit Chromsäure am aufsteigenden Kühler gekocht und lieferte hierbei, wie eben-

alls bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat, ausschliesslich Terephtalsäure.

Das Paramethylcumol zeigt einen dem des Cymols ähnlichen, vielleicht etwas gewürzhafteren Geruch. Es ist optisch inactiv.

Bei -20° wird es nicht fest. In ganz reinem Zustande (aus seinem krystallisirten Sulfamid abgeschieden) siedet es unter 765 mm Druck bei $171-172^{\circ}$. (Cymol siedete an dem Thermometer bei $175-175.5^{\circ}$.)

Das spec. Gewicht fand ich bei $0^{\circ} = 0.8702$. (Das des Cymols $= 0.8718$.)

Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff, ganz wie das Cymol, bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen, bei $90-100^{\circ}$ aber schnell und vollständig gelöst.

Es entstehen hierbei zwei Sulfonsäuren, deren Bariumsalze sich durch Benutzung ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit leicht trennen lassen.

Das Bariumsalz der in weit überwiegender Menge entstehenden Sulfonsäure scheidet sich zuerst aus und bildet zunächst warzige Massen, die aus fast mikroskopischen, feinen Nadeln bestehen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren erhält man es beim Verdunsten seiner Lösung in deutlicheren Nadeln, die zu lockeren, warzenförmigen oder sternförmigen Gruppen vereinigt sind. Beim langsamen Erkalten seiner heissen Lösung in geschlossenen Gefässen bildet es längere, immer aber haarfeine Nadeln, die als lose verfilzte Masse die ganze Flüssigkeit durchsetzen.

Dem cymolschwefelsauren Barium ist das Salz durchaus nicht ähnlich. Es unterscheidet sich von demselben auch durch geringeren Krystallwassergehalt und grössere Löslichkeit.

1.6790 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 120° 0.0542 g Wasser, $= 3.23$ pCt.

1.1430 g verloren bei 130° 0.0356 g Wasser, $= 3.11$ pCt. und gaben dann 0.4596 g SO_4Ba , $= 23.62$ pCt. Barium.

Danach kommt dem Salz die Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ zu, welche 3.10 pCt. Wasser und 23.58 pCt. Barium verlangt.

100 Thle. Wasser lösen bei 0° 4.28 Thle., bei $12-14^{\circ}$ 4.68 Thle. des krystallisirten Salzes, d. h. mehr als das Doppelte von der Menge, welche von cymolschwefelsaurem Barium gelöst werden würde.

Lässt man gemischte Lösungen von cymolschwefelsaurem und isocymolschwefelsaurem Barium verdunsten, so kann das erstere Salz in den zuerst krystallisirenden Antheilen an seinen charakteristischen Formen auf den ersten Blick erkannt werden.

Das Kupfersalz, welches dem beschriebenen Bariumsalz entspricht, ist leicht löslich und krystallisirt ausgezeichnet schön in grossen, hellblauen, rhombischen Tafeln. Bei schneller Ausscheidung aus con-

centrirter Lösung bildet es eine aus dicht über einander geschobenen, rhombischen Blättern bestehende, schön seidenglänzende Krystallmasse. Es enthält 4 Mol. Krystallwasser.

0.5810 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 120° 0.0750 g Wasser, = 12.91 pCt. Die Formel $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2 Cu + 4 H_2O$ verlangt 12.83 pCt.

Das wasserfreie Salz ist grünlich weiss.

Aus dem umkrystallisirten Kupfersalz habe ich durch Erhitzen mit Barytwasser nochmals das Bariumsalz dargestellt und es durchaus mit den oben beschriebenen Eigenschaften wieder erhalten.

Das zum Vergleich dargestellte cymolschwefelsaure Kupfer enthält zwar auch 4 Mol. H_2O , krystallisirt aber bei Weitem weniger gut, als jenes isomere Kupfersalz. Man erhält es in undeutlich krystallinischen Warzen oder höchstens als eine aus unregelmässigen Blättchen bestehende, hellblaue, lockre Krystallmasse.

Das isocymolschwefelsaure Natrium bildet leicht lösliche, blättrige Krystalle¹⁾. Ein Theil desselben wurde durch Phosphor-pentachlorid in das Säurechlorid und dieses durch Ammoniak in Sulfamid übergeführt.

Dies Sulfamid ist in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem aber und in Ammoniak in erheblichem Grade löslich.

Es krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in grossen, irisirenden Blättern, die denen des Cymolsulfamids sehr ähnlich sind, aber schon bei 97—98° schmelzen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird aus dem Sulfamid der Kohlenwasserstoff abgespalten.

Beim Schmelzen des isocymolschwefelsauren Natriums mit Kaliumhydroxyd entsteht zunächst ein dem Carvacrol ähnlich riechendes, flüssiges Phenol, welches sich in Wasser nur sehr wenig löst und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Bei fortgesetztem Schmelzen entsteht neben Oxyterephthalsäure eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, einbasische Oxyssäure.

Diese Oxycuminsäure bildet, aus heisser, wässriger Lösung sich abscheidend, kleine, flache Prismen, aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, grosse, zarte Blätter. Der Schmelzpunkt der nicht weiter gereinigten Säure lag bei 85—87°. Nach dem Umkrystallisiren wurde er constant bei 88°.

¹⁾ Ich muss bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass das cymolschwefelsaure Natrium, wie ich mich nach der Notiz von Paternò (diese Berichte XI, 2030) überzeugt habe, in der That nur 3 Mol. H_2O enthält, dass ich wenigstens Krystalle mit 5 H_2O (XI, 1060) nicht wieder habe erhalten können und annehmen muss, dass die grossen Krystallblätter, die ich früher für die Bestimmung verwandte, noch Mutterlauge einschlossen, als sie am Rande zu verwittern begannen.

Die Säure verhält sich gegen Lösungs- und Fällungsmittel durchaus wie die ihr in jeder Beziehung sehr ähnliche Isooxycuminsäure aus Carvacrol¹⁾.

Mit Eisenchlorid färben sich die Lösungen intensiv rothviolett.

Auch das Bariumsalz gleicht dem der Isooxycuminsäure. Es bildet harte, kurze Prismen, die sich in kaltem Wasser nur mässig leicht lösen. Die aus diesem Salz abgeschiedene Säure schmolz wieder bei 88°, während der Schmelzpunkt der Isooxycuminsäure bei 93° liegt.

Wie schon erwähnt, entsteht beim Lösen von Isocymol in Schwefelsäure ausser derjenigen Sulfonsäure, von der sich die hier beschriebenen Körper ableiten, in geringerer Menge eine zweite, welche ein äusserst leicht lösliches Bariumsalz liefert.

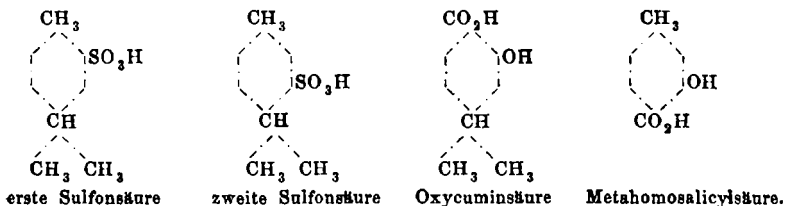
Dieses Bariumsalz bleibt beim Verdunsten der letzten Mutterlaugen zunächst als eine zähe, fadenziehende Masse zurück, die erst nach längerer Zeit undurchsichtig, aber nur kaum erkennbar krystallinisch wird.

Das entsprechende Kupfersalz bildet ebenfalls nur eine wenn auch deutlicher krystallinische, hellblaue Masse.

Das Sulfamid bleibt nach seiner Abscheidung aus heisser, wässriger Lösung lange flüssig. Später erstarrt es zu einer schuppig krystallinischen Masse, die ich aber nicht auf einen constanten Schmelzpunkt zu bringen vermochte. Anscheinend liegt der Schmelzpunkt zwischen 80 und 90°.

Beim anhaltenden Schmelzen des Natriumsalzes mit Kaliumhydroxyd entstand eine mit Wasserdämpfen schwer flüchtige Oxyssäure, die mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung gab und ohne weitere Reinigung zwischen 166 und 170° schmolz.

Nach Analogie der Vorgänge, die sich an Carvacrol und an Thymol in der Kalischmelze vollziehen, wird man annehmen dürfen, dass den Isocymolsulfonsäuren und den daraus entstehenden einbasischen Oxyssäuren die folgenden Formeln zukommen:



Dass die zweite Sulfonsäure sich von demselben Isocymol ableitet, wie die erste, bewies sich dadurch, dass das aus dem bei 97—98°

¹⁾ Diese Berichte XI, 1061.

schmelzenden Sulfamid abgeschiedene Isocymol wieder beide sulfonsaure Bariumsalze lieferte.

Zur Unterscheidung des Isocymols vom Cymol eignen sich nach Vorstehendem am besten ihre sehr verschiedenen sulfonsauren Bariumsalze.

Da nun das cymolschwefelsaure Barium fast jedesmal, wo es sich um die Erkennung des Cymols irgend welchen Ursprungs handelte, zuerst dargestellt und untersucht wurde, so ist es durchaus nicht wahrscheinlich, dass in einem oder dem anderen Falle Isocymol irrtümlich für Cymol gehalten sein könnte. Dies gilt ganz besonders für die Untersuchung von Kraut über das Cymol aus Cuminalkohol, bei welcher das sulfonsaure Bariumsalz sehr genau mit dem Salz aus Camphercymol verglichen wurde.

Immerhin sind die Resultate der genannten Untersuchung so schwer vereinbar mit unserer durch alle übrigen Thatsachen gestützten Ansicht über die Constitution der Propylgruppe einerseits in dem Cymol und andererseits in dem Cumol, dass ich es nicht für überflüssig hielt, die Kraut'schen Versuche zu wiederholen und namentlich festzustellen, ob das Cymol aus Cuminalkohol etwa als untergeordneten Gemengtheil auch Isocymol enthalte.

Das Resultat war indess eine so vollständige Bestätigung des von Kraut mitgetheilten, dass ich mich nur Wort für Wort auf das letztere beziehen kann. Zeigte schon sofort die erste Ausscheidung des cymolsulfonsauren Bariums, dass gewöhnliches Cymol vorlag, so gab ferner die ausführliche Vergleichung der zuerst und der zuletzt krystallisirenden Antheile jenes Salzes den sichern Beweis, dass neben dem gewöhnlichen Cymol durchaus kein Isocymol zugegen war.

Damit ist also festgestellt, dass das Paramethylderivat des aus Cuminsäure erhaltenen Cumols nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen Cymol, und dass trotzdem aus dem Cuminalkohol ausschliesslich gewöhnliches Cymol erhalten wird.

Es wird somit Nichts übrig bleiben, als eine beim Kochen des Cuminalkohols mit Zinkstaub stattfindende Isomerisation der Propylgruppe anzunehmen.

110. O. Jacobsen: Ueber die Oxyparaxylylsäure.

(Eingegangen am 10. März 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Schmelzen von Pseudocumenol mit Kaliumhydroxyd hat A. Reuter¹⁾ eine Oxysäure dargestellt und als Oxyxylylsäure beschrieben, deren Constitution er durch die Formel

¹⁾ Diese Berichte XI, 30.