

95. B. Rayman u. K. Preis: Ueber die Einwirkung von Jod auf aromatische Verbindungen mit langen Seitenketten.

[Aus den Sitzungsberichten der K. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften.]
(Eingegangen am 20. Februar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschlusse an unsere erste diesbezügliche Abhandlung¹⁾, in welcher die Einwirkung von Jod auf Terpentingöl bei höheren Temperaturen näher erörtert wurde, lassen wir nun eine Reihe weiterer einschlägiger Versuche folgen.

Einwirkung von Jod auf Cymol. Terpentingöl liefert bei längerem Erhitzen auf 250⁰ mit der halben Gewichtsmenge Jod eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe, und wurde bezüglich der Erklärung dieser Reaction von uns die Vermuthung ausgesprochen, dass im ersten Stadium der Zersetzung durch Wasserstoffentziehung Cymol entstehe, aus welchem erst synthetisch die beobachteten Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Wir legen auf diesen unseren schon in der ersten Mittheilung (l. c.) gemachten Ausspruch ein um so grösseres Gewicht, als Hr. Armstrong gelegentlich einer neueren Publikation²⁾ über die Einwirkung von Jod auf Terpentingöl folgende Bemerkung macht: „Bei den Versuchen von Preis und Rayman wurde das Terpentingöl mit der halben Gewichtsmenge Jod in geschlossenen Röhren während 12—14 Stunden auf 230—250⁰ erhitzt, und es sind wohl die von ihnen untersuchten Produkte grösstentheils, wenn nicht ausschliesslich aus Cymol entstanden“. Diese Stylisirung dürfte manchen Leser zu der Vermuthung verleiten, dass Herr Armstrong zuerst auf die wahrscheinliche Bildung der betreffenden Kohlenwasserstoffe aus Cymol aufmerksam gemacht hätte, während wir doch ausdrücklich in unserer ersten Mittheilung diese Erklärungsweise als die wahrscheinlichste aufgestellt und vorläufige Versuche über die Einwirkung von Jod auf Cymol mitgetheilt haben.

Eine grössere Menge der Fraction (173—178⁰) eines käuflichen Cymols (aus Campher) wurde in kleinen Antheilen mit der halben Gewichtsmenge Jod in geschlossenen Röhren bis 12 Stunden auf etwa 250⁰ erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwichen grosse Mengen brennbarer Gase, welche vorläufig aufbewahrt wurden. Das Reactionsprodukt war flüssig.

Destillat bis 100⁰. Dampfdichte 3.483. Molekulargewicht 100.65 (Benzol = 78, Toluol = 92). Die Natur dieser Fraction konnte nicht festgestellt werden, da die Menge zu gering war. Als einmal zufälligerweise ein kleiner Antheil dieser Fraction in einer mit einem Kautschuckpfropfen geschlossenen Probirrohre längere Zeit dem Ein-

¹⁾ Diese Berichte XII, 219.

²⁾ Ibid.

flusse des directen Sonnenlichtes ausgesetzt blieb, wurde Violettfärbung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod bemerkt und schliesslich der Kautschuckpfropfen mit Gewalt aus dem Gefässe geschlendert. (Jodmethyl?)

Destillat 107°. Dampfdichte 3.56. Molekulargewicht 102.9. Die hier beobachteten Molekulargewichte dieser ersten zwei Fractionen stimmen ziemlich mit den bei der Terpentinölreaction bestimmten überein. (Hydrüre von Toluol, Xylol?)

Destillat 136—145° mit Salpeterschwefelsäure nitriert gab Nadeln, die bei 177° schmolzen, im kochenden Alkohol schwierig löslich waren und alle Eigenschaften des Trinitroxylols zeigten. Bei der Oxydation dieses Destillates erhielten wir Isophthalsäure und Terephthalsäure. Den Hauptbestandtheil dieser Fraction bildet mithin Meta- und Paraxylyl.

Destillat 160—165°, bromirt, gab bei 217° schmelzende Nadeln, die 67.18 pCt. Brom enthielten, entsprechend $C_9H_9Br_3$ (erfordert 67.23 pCt. Brom). Ein anderer Theil des Destillates wurde in rauchender Schwefelsäure gelöst, wobei sich nur geringe Mengen schwefliger Säure entwickelten. Durch fractionirte Krystallisation der Sulfamide konnte Mesitylen- und Pseudocumolsulfamid nachgewiesen werden. In Folge der wenn auch schwachen Schwefligsäureentwicklung scheinen ähnlich wie in der entsprechenden Fraction der Terpentinölreaction Hydrüre, wenn auch in geringer Menge, anwesend zu sein.

Zwischen diesem und dem nachfolgenden Destillat wurde eine Fraction aus unzersetztem Cymol vorgefunden.

Destillat 185—195°. Die Bromirung lieferte Produkte, welche zwischen 205—217° schmolzen und nicht getrennt werden konnten, und vermochten wir in Folge dessen die Natur derselben nicht endgiltig festzustellen; doch scheint nach dem Schmelzpunkt des Bromids in dieser Fraction ein Propyldimethylbenzol enthalten zu sein.

Destillat 200° gab ebenfalls keine Bromide von constantem Schmelzpunkte. Dieselben schmolzen zwischen 205—220°. Dampfdichte 5.4. Molekulargewicht 156.2 ($C_{11}H_{16} = 148$, $C_{12}H_{18} = 162$).

Destillat 210—225°. Dampfdichte 5.8. Molekulargewicht 167.8 ($C_{12}H_{18} = 162$, $C_{18}H_{20} = 176$).

Destillat 270—300° lieferte bei Behandlung mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure ganz geringe Mengen von Krystallen welche nur undeutlich den Schmelzpunkt der Benzoylbenzoëssäure zeigten.

Im Allgemeinen lieferte mithin das Cymol bei Behandlung mit Jod bei höherer Temperatur dieselben Kohlenwasserstoffe wie Terpentinöl unter denselben Umständen.

Einwirkung von Jod auf Amylbenzol. Das verwendete Amylbenzol wurde nach der Friedel-Crafft'schen Methode aus Amylchlorid und Benzol mittelst Aluminiumchlorid dargestellt und speciell der bei 193° siedende Antheil des Reactionsproductes benützt. Mit Jod unter denselben Verhältnissen wie in den früheren Fällen erbitzt, gab es brennbare Gase und eine Flüssigkeit, welche fractionirt destillirt wurde.

Dampfdichtebestimmungen:		Molekulargewicht	
Destillat	Dampfdichte		
— 60°	2.74	79.29	C ₆ H ₆ = 78
70— 84	2.79	80.81	C ₇ H ₈ = 92
100—160	3.614	104.6	C ₈ H ₁₀ = 106
160—190	4.696	135.9	{ C ₁₀ H ₁₄ = 134 C ₁₁ H ₁₆ = 148

Das Destillat 70—84° wurde mit Salpeter-Schwefelsäure nitriert, wobei sich ein starker, bittermandelölähnlicher Geruch bemerkbar machte; die Nitroprodukte wurden mit Eisen und Essigsäure reducirt, nach Zusatz von Kalilauge mit Wasserdämpfen destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt und eine concentrirte Chlorkalklösung zugemischt. Dabei färbte sich die wässrige Lösung blauroth (Anilin), die ätherische braun (Toluidin)¹⁾. Es ist in dieser Fraction Benzol neben Toluol vorhanden. Die höheren Fractionen waren sehr gering, doch ist die Reaction eine ganz analoge Synthese wie jene beim Cymol.

Einwirkung von Jod auf Campher. Auch Campher liefert neben reichlichen Mengen brennbarer Gase ein flüssiges Reactionsproduct, in welchem wiederum die bei der Zersetzung des Cymols und Terpentins beobachteten Kohlenwasserstoffe aufgefunden wurden. Der Siedepunkt stieg von 50 bis über 300°, bei welcher Temperatur theilweise Zersetzung eintrat. Die grössten Mengen destillirten bei 130°—140°, 160°—165°, 170°—180°. Die niedrigsiedenden Fractionen wurden über Natrium rectificirt.

Dampfdichten:

Destillat	Dampfdichte	Molekulargewicht	
—100°	3.48	100.7	
100°—120°	3.61	104.5	
130°—140°	3.89	112.6	C ₈ H ₁₀ = 106
160°—165°	4.54	131.4	C ₉ H ₁₂ = 120
160°	4.51	130.4	C ₁₀ H ₁₄ = 134
170°—180°	4.81	138.9	C ₁₁ H ₁₆ = 148

Ausserdem wurde die Fraction 160° und 190—200° bromirt. Destillat 160° lieferte ein krystallisirtes Derivat mit 66.78 pCt. Br,

¹⁾ Rosenstiehl, Zeitschr. anal. Chem. VI, 357. Zeitschr. f. Chem. 1868. 313.

$C_9H_9Br_3$ erfordert 67.23 pCt. Br, und Destillat 190—200° gab ein gleichfalls festes Bromprodukt mit 62.27 pCt. Br, $C_{11}H_{13}Br_3$ verlangt 62.33 pCt. Br.

Destillat 130—140° lieferte bei der Nitrirung Trinitroxylol mit dem Schmelzpunkt 176°.

Aus den hier mitgetheilten Resultaten ist ersichtlich, dass bei der Zersetzung des Camphers mit Jod bei längerem Erhitzen auf 250° dieselben Kohlenwasserstoffe entstehen, welche bei Cymol und Terpentinöl beobachtet worden und entsteht auch hier wohl im ersten Stadium Cymol, welches das Material für die Bildung der sonstigen nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe bildet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Prag, Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule.

96. Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure.

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen¹⁾ habe ich auf's Deutlichste gezeigt, dass die Säure, welche durch Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure mittelst Kaliumpermanganatlösung gebildet wird, Sulfoisophtalensäure ist. Die Beweise, die ich angeführt habe, sind folgende:

1) Das Oxydationsprodukt, welches in der Form des sauren Kaliumsalzes erhalten wird, giebt nicht die Lassaigne'sche Stickstoffreaction.

2) Das saure Kaliumsalz enthält noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome. Die Säure, die ihm zu Grunde liegt, ist deshalb eine dreibasische Säure.

3) Das Bariumsalz, welches ein Atom Barium in dem Molekül der Säure enthält, hat noch saure Eigenschaften. In wässriger Lösung mit kohlensaurem Barium erwärmt, entwickelt sich Kohlensäure, und es wird ein leicht lösliches Bariumsalz gebildet. Dieses Salz enthält viel mehr Barium, als das saure Bariumsalz, aus dem es erhalten wird.

Ich habe geglaubt, und ich glaube noch, dass diese Beweise mit den analytischen Zahlen, Eigenschaften, Bildungsmethode und Umwandlungen znsammengenommen genügend sind. Da aber vor Kurzem Jacobsen²⁾ noch einmal versucht hat, meine Resultate und Schlussfolgerung in Zweifel zu ziehen, so erlaube ich mir, ehe ich zur Besprechung der drei oben angeführten Beweise übergehe, noch einen

¹⁾ Diese Berichte XI, 1328; XI, 2088.

²⁾ Diese Berichte XII, 2316.