

**342. A. Ziegler und W. Kelbe: Ueber die Synthese des Metaisopropyltoluols mittelst der Chloraluminiumreaktion.**

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]

In diesen Berichten XIII, 1157 hat der Eine von uns vorläufig mitgetheilt, dass im Harzöl ein Cymol in ziemlich bedeutender Menge vorkommt und dass dasselbe vorläufig als Metaisopropyltoluol aufzufassen sei. Es sprach für diese Auffassung ausser der Oxydation dieses Cymols zu Isophtalsäure auch der Umstand, dass alle von demselben dargestellten Verbindungen von den bis dahin beschriebenen verschieden waren.

Es war nun von Interesse, dasselbe Cymol auch auf synthetischem Wege zu erhalten. Der nächstliegende Weg, mittelst der Fittig'schen Reaktion dahin zu gelangen, war uns durch die neuesten Arbeiten von A. Claus (diese Berichte XIII, 896) abgeschnitten; wir waren also genöthigt, uns nach einem andern umzusehen, und haben einen solchen in der Chloraluminiumreaktion in der That gefunden.

Gustavson hat vor einiger Zeit (diese Berichte XI, 1251) nachgewiesen, dass man bei der Darstellung von Propylbenzol aus Benzol und Propylbromür bei Gegenwart von Aluminiumbromid, gleichgültig welches Propylbromür man anwendet, immer nur ein und dasselbe Propylbenzol, das Isopropylbenzol, erhält. Später (diese Berichte XII, 2279) zeigten dann auch Kekulé und Schrötter, dass das normale Propylbromür beim Erhitzen mit Aluminiumbromid in Isopropylbromür übergeht.

Wir waren danach zu der Annahme berechtigt, dass, wenn wir Isopropyljodür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Toluol einwirken liessen, wir ein Isopropyltoluol erhalten würden. Der Versuch hat nun auch diese Annahme vollständig bestätigt.

Behufs Darstellung des Propyltoluols haben wir, um die Bildung mehrfach substituierter Toluole möglichst zu vermeiden, einen grossen Ueberschuss von Toluol angewandt. Die Operation war folgende:

500 g Toluol wurden mit 100 g Isopropyljodür gemischt und mit 20 g Aluminiumchlorid bis zum Aufhören der Jodwasserstoffentwicklung am Rückflusskühler gekocht. Dann wurden nochmals 10 g Aluminiumchlorid hinzugefügt und, als sich wieder Jodwasserstoffentwicklung zeigte, wieder bis zur Beendigung derselben gekocht. Diese Operation wurde endlich mit ferneren 10 g Aluminiumchlorid wiederholt, und die Reaktion war nun zu Ende.

Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem auf dem Boden befindlichen Theer abgossen, mit etwas verdünnter Natron-

lauge gewaschen und fraktionirt. Sie begann sofort nur wenige Grade unterhalb des Siedepunktes des Toluols zu sieden, das Isopropyljodür war also vollständig verbraucht.

Nachdem das unverändert gebliebene Toluol abdestillirt war, stieg das Thermometer rasch auf  $160^{\circ}$  C. Aus den höher siedenden Theilen erhielten wir schliesslich etwa 30 g einer constant von  $171$ — $175^{\circ}$  C. siedenden Flüssigkeit, welche den Geruch des gewöhnlichen Cymols zeigte. Trotz des angewandten grossen Ueberschusses von Toluol hatte sich doch etwa die gleiche Menge noch höher siedender Kohlenwasserstoffe gebildet, die wir aber noch nicht weiter untersucht haben.

Das gebildete Cymol löste sich leicht und vollständig in concentrirter Schwefelsäure. Diese Lösung wurde zunächst mit nur wenig Wasser vermischt, um die grösste Menge der überschüssigen Schwefelsäure zu beseitigen, die abgeschiedene, concentrirte Lösung der entstandenen Sulfosäure mit viel Wasser verdünnt und in der Siedehitze mit Baryumcarbonat neutralisirt. Beim Erkalten der kochend filtrirten Lösung schied sich das

$\alpha$ -cymolsulfosaure Baryum in Gestalt schöner, glänzender Blättchen ab, die ein Molekül Krystallwasser enthalten und, abgepresst, eine perlmutterglänzende, blättrige Masse bildeten. Sie lösten sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und sind unlöslich in Alkohol.

Die Analyse derselben führte zu folgenden Werthen:

	Gefunden	Berechnet für ( $C_{10}H_{13} \cdot SO_3$ ) <sub>2</sub> Ba + H <sub>2</sub> O
Ba	= 23.44 pCt.	23.58 pCt.
C	= 41.20 -	41.30 -
H	= 4.80 -	4.80 -
H <sub>2</sub> O	= 2.75 -	3.10 -

Das aus diesem  $\alpha$ -cymolsulfosauren Baryum durch successive Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Ammoniak erhaltene  $\alpha$ -Cymolsulfamid krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzenden Blättchen und schmilzt bei  $78^{\circ}$  C.

Eine Stickstoffbestimmung ergab Folgendes:

	Gefunden	Berechnet
N	= 6.40 pCt.	6.54 pCt.

Beim Eindampfen der vom  $\alpha$ -cymolsulfosauren Baryum abfiltrirten Lösung erhielten wir noch ein zweites, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches

$\beta$ -cymolsulfosaures Baryum. Dasselbe krystallisirt in kleinen Blättchen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Die Menge desselben war indess nicht ausreichend, um das demselben entsprechende  $\beta$ -Cymolsulfamid darzustellen. Wir haben uns darauf beschränkt, den Baryum- und Krystallwassergehalt desselben zu bestimmen.

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba + H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O =	2.99 pCt.	3.10 pCt.
Ba =	23.21 -	23.58 -

Um nun festzustellen, in welche Stellung zum Methyl die Propylgruppe in dem neugebildeten Cymol getreten war, haben wir einen Theil davon oxydirt.

Dasselbe wird ziemlich schwer von Chromsäuremischung angegriffen. Wir haben etwa 10 g 8—10 Tage lang am Rückflusskühler kochen müssen, bis dieselben vollständig oxydirt waren.

Nach Beendigung der Reaktion, d. h. als der obenauf schwimmende Kohlenwasserstoff verschwunden war, fand sich, dass der in der Flüssigkeit befindliche Platindraht<sup>1)</sup> von einer fingerdicken Kruste nur wenig gefärbter, glänzender Krystalle umgeben war, welche durch Waschen mit Wasser völlig farblos wurden. Im Probirröhrchen erhitzt, schmolzen sie zu einer gelblichen Flüssigkeit und sublimirten unter Zurücklassung eines nur sehr geringen Rückstandes. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen im Schmelzpunktbestimmungsapparat waren sie bei 300° C. noch nicht geschmolzen, bei weiterem vorsichtigem Erhitzen über einer sehr kleinen Flamme schmolzen sie indess leicht zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit. Sie lösten sich unter Kohlen säureentwicklung in erwärmter Natriumcarbonatlösung. Auf Zusatz von Säuren erschien in dieser Lösung ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich beim Kochen ziemlich schwer löste und sich beim Erkalten deutlich krystallinisch wieder abschied.

Die Krystalle lösten sich leicht in Barytwasser unter Bildung eines leicht löslichen Baryumsalzes, welches beim Verdunsten der Lösung im Vacuum in kurzen, dicken Nadeln krystallisirte.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das erhaltene Cymol zu Isophtalsäure oxydirt war.

Denn die Bildung von Phtalsäure war durch die Anwendung von Chromsäure ausgeschlossen. Die Terephtalsäure ferner schmilzt gar nicht, liefert ausserdem ein sehr schwer lösliches Baryumsalz und ist in Wasser ganz unlöslich.

Wenn man nun die angeführten Thatsachen mit den von dem Einen von uns (diese Berichte XIII, 1157) gemachten Angaben über das Cymol des Harzöls vergleicht, so wird man finden, dass dieselben untereinander völlig übereinstimmen, dass das Cymol des Harzöls und das durch Einwirkung von Isopropyljodür auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehende identisch sind.

<sup>1)</sup> Ich benutze, um das „Stossen“ siedender Flüssigkeiten zu verhindern, ein Stückchen mit Platindraht beschwerten Bimstein. Das Mittel ist fast unfehlbar. K.

Da man nun endlich nach den bisherigen Erfahrungen nicht wohl annehmen kann, dass die Isopropylgruppe in die normale übergegangen ist, so wäre hiermit nachgewiesen, dass das Cymol, welches aus Isopropyljodür und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht, und das ihm gleiche Cymol des Harzöls Metaisopropyltoluol sind.

Karlsruhe, Juli 1880.

### 343. Robert Schiff: Ueber Bromnitro-, Nitro- und Amidocampher.

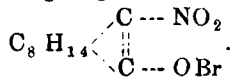
Vorläufige Mittheilung <sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Erhitzt man Bromcampher während mehrerer Stunden auf dem Sandbade mit etwa 4 Theilen Salpetersäure, so entweicht viel Brom und Stickgas, während sich neben Camphersäure ein schön krystallisirter Körper bildet, welcher in kaltem Alkohol fast unlöslich ist <sup>2)</sup>. Derselbe schmilzt bei 104—105° C. und entspricht der Formel des Bromnitrocamphers  $C_{10}H_{14}BrNO_3$ .

	Gefunden		Berechnet	
C	43.54	43.63	43.53 pCt.	43.48 pCt.
H	5.26	5.21	— -	5.07 -
Br	29.34	29.31	— -	29.98 -
N	5.10	5.19	— -	5.07 -

Der Körper ist durchaus neutral. Er löst sich weder in Säuren, noch in Laugen; beim Erhitzen für sich, oder mit Schwefelsäure zersetzt er sich unter Entwicklung von Brom und Stickoxyden. Ich gebe seiner Struktur vorläufig folgende Versinnlichung:



In der gegenwärtigen und den hier folgenden Mittheilungen findet sich die Begründung dieser Formel.

#### Bromnitrocampher und alkoholisches Kali.

Beim Vermischen mit alkoholischer Kalilauge löst sich der Bromnitrocampher unter Erhitzung, während sich ein Salz abscheidet,

<sup>1)</sup> Die ausführliche Abhandlung wird nächstens in den Ann. Chem. Pharm. erscheinen.

<sup>2)</sup> Als die vorliegende Arbeit schon fast vollendet war, fand ich in der Londoner Correspondenz eine Notiz von Herrn E. Armstrong, welche lautet: beim Erhitzen von Bromcampher mit Salpetersäure erhält man neben Camphersäure einen nitrirten Körper. (Diese Berichte XII, 1358.)