

Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dass das normale Propylbromid bei seinem Erhitzen auf 280° in Isopropylbromid übergeht. Ob es gelingen wird, durch eine längere Versuchsdauer die Isomerisation bei dieser Temperatur vollständig zu machen, wie es meiner Ansicht nach die Dissociationstheorie verlangt, müssen weitere Untersuchungen lehren. Ich zweifle indessen hieran nicht, da sich schon ein beträchtlicher Unterschied in der Menge des gebildeten Isopropylbromids zeigte, je nachdem das normale Propylbromid 10 oder 20 Stunden der Erhitzung ausgesetzt wurde. Höhere Temperaturen z. B. 300° zu gebrauchen, ist nicht rathsam, da mir wenigstens alle Röhren, die dieser Temperatur ausgesetzt wurden, explodirten.

Nach dem erhaltenen Resultat halte ich es nicht für unmöglich, dass beim Uebergang des cuminsauren Kalks in Cumol eine Veränderung der normalen Propylgruppe, die darin aus bekannten Gründen angenommen werden kann, in Isopropyl stattfindet und wünsche ich diese Ansicht zu prüfen, vom Cumol aus Cuminsäure ausgehend, eine sicher Isopropyl enthaltende Cuminsäure darzustellen, die dann auf ihre Identität oder Verschiedenheit mit der gewöhnlichen Cuminsäure untersucht werden kann. Ebenso möchte ich mir die Ausdehnung der Reaktion auf andere primäre Bromide sowie auf andere Abkömmlinge der primären Alkohole vorbehalten.

Breda, Labor. d. Königl. Milit.-Akademie, den 6. März 1881.

118. Oskar Widman: Ueber Cuminoin.

(Eingegangen am 10. März; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Heute lese ich im mir eben zugekommenen Hefte (No. 3, S. 323) dieser Berichte eine Mittheilung von Böslers „über Cuminoin“, welche mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst. Beschäftigt mit einer anderen Arbeit über das Cuminol habe ich auch das Cuminoin und einige Derivate desselben in meine Untersuchung eingezogen. Nachdem die genannte Mittheilung erschienen ist, kann ich mich nun darauf beschränken nur ein Paar Thatfachen mitzutheilen, worin meine Beobachtungen von denjenigen des Herrn Böslers etwas differiren, und bestätige übrigens seine Angaben über die Verbindungen, welche auch ich untersucht habe.

Das Cuminoin habe ich im Wesentlichen auf dieselbe Weise wie Herr Böslers dargestellt; ich wendete nur eine grössere Alkoholmenge bei dem Kochen mit Cyankalium an, was jedoch wahrscheinlich nicht vortheilhaft war, da ich nie eine so grosse Ausbeute (40—45 pCt.), wie die von Herrn Böslers angegebene, erhielt. Das Produkt reinigte ich so, dass ich die erstarrte Masse auf einem

Saugfilter von dem gelbrothen Oele befreite und dann die feste, hellgelbe Masse aus Alkohol ein- oder zweimal krystallisirte. Das Cuminoin wird so leicht ganz rein erhalten, krystallisirt in weissen, weichen, feinen, in Ballen gruppirten Nadeln und schmilzt bei 101° C. Herr Bösler giebt den Schmelzpunkt zu 98° an, was jedoch von einer noch vorhandenen Verunreinigung abhängig sein muss.

Von Cuminoin habe ich ein Acetylderivat, $C_9H_{11}.CH_2OC_2H_5O$ --- $CO.C_9H_{11}$ dargestellt. Das Cuminoin wurde etwa eine halbe Stunde mit überschüssigem Acetanhydrid gekocht. Nachdem dieses durch Kochen mit Alkohol entfernt war, blieb die Acetverbindung als eine zähe, glasartige Masse zurück, die eine ausserordentliche Neigung zum Ueberschmelzen zeigt. Beim mehrere Tage langen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte sie nicht. In kaltem Alkohol löste sie sich äusserst leicht, mit warmem konnte sie in allen Verhältnissen vermischt werden. Aus einer ziemlich verdünnten Lösung krystallisirt sie jedoch nach einiger Zeit langsam in schönen, durchsichtigen, glänzenden, schiefen, vierseitigen Tafeln oder Prismen, die bei 75° C. schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{26}O_2$.
C	76.97	76.73
H	8.25	8.18

Hinsichtlich der Darstellung des Cuminils äussert Herr Bösler: „Die Gewinnung dieser Substanz erfordert jedoch besondere Vorsichtsmassregeln und gelingt mit Sicherheit nur bei der Oxydation mit trockenem Chlor“. Dass man nicht Cuminil durch Oxydation mit Salpetersäure darstellen kann, habe auch ich gefunden; der Körper kann jedoch auch durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung gewonnen werden und zwar besser als mit trockenem Chlor. Am besten gelingt es bei folgendem Verfahren:

Eine abgewogene Menge Cuminoin wird in einer zur Oxydation genau hinreichenden Menge Chromsäuregemisch gelöst, dessen Gehalt von Chromsäure durch Verdampfen eines gewissen Volums und Wägen des geglühten Rückstandes als Chromoxyd bestimmt worden ist, die Lösung bis auf Grünfärbung gekocht, mit Wasser gefällt, das ausgefällte, schon erstarrte Cuminil abfiltrirt, mit ein wenig Natronlauge gewaschen und aus Alkohol krystallisirt. Schon nach einer Umkrystallisation ist die Substanz ganz rein und schmilzt bei 84° C. Die Ausbeute ist sehr gut. Mit der Natronlauge wird jedoch stets ein wenig Chininsäure (Siedep. 114° C.) ausgezogen, welche bei Zusatz von Salzsäure ausfällt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2$.
C	81.34	81.63
H	7.51	7.48.

Upsala, Universitätslaboratorium, 5. März 1881.