

360. Werner Kelbe und G. Pfeiffer: Ueber die *m*- und *p*-Isobutybenzoesäure, und über das Isobutybenzol.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon wiederholt ist beobachtet worden, dass durch den Eintritt der Halogene in den Benzolkern solcher aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche zwei Seitenketten enthalten, von denen die eine die Methyl- die andere die Propylgruppe ist, die Oxydation derselben derartig beeinflusst werden kann, dass Säuren entstehen, welche die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten wie die Kohlenwasserstoffe selbst.

So erhielt v. Gerichten¹⁾ durch Oxydation des β -Chlorcymols (aus Thymol durch PCl_5 dargestellt) mittelst Salpetersäure eine Säure, die die Zusammensetzung einer Chlorcuminsäure oder Chlormethylhydrozimmtsäure hatte. Später²⁾ führte er diese Säure in eine chlorfreie über, die er für eine paramethylirte Hydrozimmtsäure: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ hält³⁾, weil der Schmelzpunkt dieser Säure (103°) nicht mit den beiden bekannten Propylbenzoesäuren übereinstimmt. Ein anderer Beweis für die Constitution dieser Säure ist unseres Wissens bis jetzt nicht erbracht worden. Einstweilen muss man annehmen, dass die Salpetersäure zwar zunächst ihre oxydirende Wirkung auf die Propylgruppe geltend machte, dass deren völlige Oxydation aber durch das Halogen verhindert wurde⁴⁾.

Auch Claus und Wimmel⁵⁾ machten bei der Oxydation von Bibromcymol die Beobachtung, die vorher auch v. Gerichten gemacht hatte, dass nach Einführung eines Halogenatoms an eine bestimmte Stelle im Benzolkern die Oxydation der fetten Seitenketten nicht mehr nach der gewöhnlichen Regel verläuft, wie sie für die Benzolderivate mit fetten Seitenketten von grösserem Kohlenstoffgehalt als giltig angesehen wurde.

Sie erhielten aus dem Bibromcymol eine einbasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen im Molekül, sowohl durch Oxydation mit Chromsäure, wie mit Salpetersäure. Die Frage, ob in dieser Säure die

1) Diese Berichte XI, 364.

2) Diese Berichte XI, 1719.

3) Im »Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie« ist irrthümlicher Weise Cuminsäure angegeben.

4) Vergl. Ira Remsen, diese Berichte X, 1200.

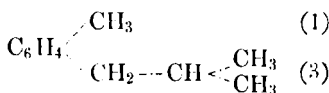
5) Diese Berichte XIII, 902.

Methyl- oder die Propylgruppe oxydirt ist, ist einstweilen nicht beantwortet.

Man ist zu der Annahme berechtigt, dass die Halogene benachbarte Seitenketten, auch wenn sie länger als die Methylgruppe sind, vor völliger Oxydation schützen können. Dass die Oxydation solcher Seitenketten durch die Halogene sogar fast unmöglich gemacht werden kann, ergibt sich aus dem Verhalten des Tetrachlor-*m*-Isocymols¹⁾. Weder Chromsäuremischung, noch verdünnte, noch concentrirte Salpetersäure noch Kaliumpermanganatlösung verändern dieses Tetrachlorcymol in irgend einer Weise. Nur durch eine Lösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig wird es oxydirt, dann aber auch gleich völlig zerstört.

Nach einer Beobachtung von W. Kelbe²⁾ kann aber auch, ohne dass Halogene sich neben den Seitenketten befinden, die Oxydation der letzteren durch verdünnte Salpetersäure ungewöhnlich verlaufen. Diese Beobachtung, wenn sich dieselbe nicht als eine einzelne Ausnahme erweist, droht die alte Regel, nach der die verdünnte Salpetersäure alle aromatischen Kohlenwasserstoffe mit einer kurzen und einer langen Seitenkette derartig verändert, dass zuerst die längere Seitenkette oxydirt wird, und zwar so, dass sie in eine Carboxylgruppe umgewandelt wird, während die kurze unverändert bleibt, über den Haufen zu werfen.

Kelbe beobachtete, dass das *m*-Isobutyltoluol



von verdünnter Salpetersäure nicht in *m*-Toluylsäure, sondern in eine Säure verwandelt wurde, die noch die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthält, wie der Kohlenwasserstoff selbst. War schon dieser Umstand an und für sich höchst interessant, so war es nicht minder die Antwort auf die Frage: Ist die Methyl- oder die Isobutylgruppe oxydirt?

Im folgenden wollen wir beschreiben, wie wir diese Frage zu beantworten gesucht haben, vorweg aber gleich hier bemerken, dass die Methylgruppe oxydirt ist. Im Lauf unserer Untersuchung hat sich ferner herausgestellt, dass bei der Einwirkung von Isobutylbromid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumbromid zwei Isobutyltoluole, nämlich das *m*- und das *p*-Isobutyltoluol entstehen, und dass beide sich bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure gleich verhalten.

¹⁾ Kelbe, diese Berichte XVI, 619.

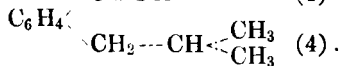
²⁾ Diese Berichte XVI, 619.

1250 g trocknes Toluol wurden mit 250 g Isobutylbromid und 80–100 g Aluminiumbromid (die nach und nach eingetragen wurden) bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung gekocht, die erkaltete Flüssigkeit wurde vom Theer abgegossen mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Wasserdampf destillirt. Das vom Wasser getrennte Destillat wurde, nachdem es mit Chlorcalcium getrocknet war, fraktionirt destillirt, und der zwischen 140 und 200° übergehende Theil ohne weiteres mit verdünnter Salpetersäure (1 vol. HNO₃ spec. Gew. 1.265 und 2 vol. H₂O) oxydirt.

Dem Oxydationsproduct wurden die Säuren mittelst wässrigem Ammoniak entzogen. Aus dem vom nicht Gelösten durch ein nasses Filter getrennten Auszuge wurden die Säuren durch Salzsäure wieder gefällt, mit Zinn und Salzsäure erwärmt, und endlich mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat, in welchem der grösste Theil der Säuren im festen Zustande suspendirt war, wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, eingedampft, und die concentrirte Lösung mit Salzsäure versetzt. Die dadurch wieder abgeschiedenen Säuren wurden abfiltrirt, getrocknet und in Petroläther gelöst.

Beim Verdunsten des Petroläthers schieden sich zuerst monokline Krystalle aus, die umkrystallisirt bei 164° C. schmolzen und sich später als die *p*-Isobutylbenzoësäure erwiesen. Dann krystallisirten lange, breite Nadeln vom Schmelzpunkt 127° C. aus, diese wurden später als *m*-Isobutylbenzoësäure erkannt. Bei weiterem Verdunsten des Petroläthers krystallisirten beide Säuren abwechselnd aus, und wurden jede für sich durch Umkrystallisiren aus Petroläther rein gewonnen.

p-Isobutylbenzoësäure,



Sie krystallisirt in monoklien, dem Kalkspath ähnlichen Krystallen. Schmelzpunkt 164° C.

0.3124 g gaben 0.8527 g CO₂ und 0.225 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	74.15	74.42 pCt.
H	7.86	8.00 »

Silbersalz. Weisser, flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat.

0.4527 g gaben 0.1711 g Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	37.89	37.79 pCt.

p-Isobutylbenzamid entsteht aus der Säure mit Phosphorchlorid und Ammoniak. Krystallisirt aus Wasser in langen, haarfeinen Nadeln. Schmelzpunkt 171° C.

Das aus 0.25 g entwickelte Ammoniak wurde durch 14 ccm $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure neutralisirt.

	Berechnet	Gefunden
N	7.91	7.84 pCt.

Nitro-*p*-isobutylbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in langen, feinen Nadeln, die bei 161° C. schmelzen.

0.4219 g lieferten 26.2 ccm Stickstoff bei 19° C. und 759 mm Bar.

	Berechnet	Gefunden
N	6.27	6.51 pCt.

Silbersalz. Durch Fällen der Lösung des Ammoniums Salzes mit Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten.

0.2451 g gaben 0.0795 g Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32.72	32.43 pCt.

Nitro-*p*-isobutylbenzoësäure-Methylester. Aus dem Silbersalz durch Jodmethyl gewonnen. Flüssig.

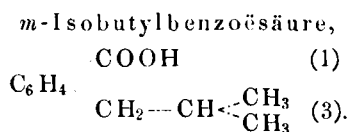
0.3416 g gaben 15 ccm Stickstoff bei 17° C. und 750 mm Bar.

	Berechnet	Gefunden
N	5.90	6.23 pCt.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Wasser) im zugeschmolzenen Rohr auf 170—200° lieferte die *p*-Isobutylbenzoësäure eine Säure, die als Terephtalsäure erkannt wurde. Aus ihrem Silbersalz erhielten wir mittelst Jodmethyls den Terephtalsäuremethylester, Schmelzpunkt 140° C. 0.2154 g desselben gaben 0.4851 g Kohlensäure und 0.0111 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	61.85	61.99 pCt.
H	5.15	5.20 »

Durch die Analysen und die Ueberführung in Terephtalsäure haben wir nachgewiesen, dass hier eine der Parareihe angehörende Säure der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}.COOH$ vorliegt.



Lange, breite Nadeln, Schmelzpunkt 127° C. 0.283 g gaben 0.7748 g Kohlensäure und 0.2044 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	74.15	74.45 pCt.
H	7.86	7.96 »

Silbersalz. Wie das Silbersalz der *p*-Säure gewonnen. Weisser Niederschlag, in Wasser etwas löslich. 0.3758 g gaben 0.1423 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	37.89	37.86 pCt.

m-Isobutylbenzamid. Entsteht wie das der *p*-Säure. Krystallisiert aus Wasser in haarfeinen Nadeln, die bei 130° schmelzen.

Das aus 0.0988 g entwickelte Ammoniak wurde durch 5.6 ccm $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure neutralisiert.

	Berechnet	Gefunden
N	7.91	7.93 pCt.

Nitro-*m*-isobutylbenzoësäure. Krystallisiert aus Petroläther in kleinen Nadeln, die bei 140° C. schmelzen.

0.2988 g gaben 17.25 ccm Stickstoff bei 19° C. und 753 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
N	6.27	6.57 pCt.

Silbersalz. In Wasser etwas löslicher Niederschlag. 0.1312 g gaben 0.0426 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32.72	32.47 pCt.

Nitro-*m*-isobutylbenzoësäuremethylester. Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten. Flüssig.

0.4559 g gaben 20.1 ccm Stickstoff bei 17° C. und 755 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
N	5.90	6.33 pCt.

Die *m*-Isobutylbenzoësäure lieferte mit verdünnter Salpetersäure auf 170—200° erhitzt eine Säure, deren Silbersalz mit Jodmethyl einen in langen Nadeln krystallisirenden Ester lieferte, der bei 64° schmolz. 0.15 g des Methylesters gaben 0.341 g Kohlensäure und 0.0079 g Wasser.

	Berechnet für Isophthalsäure-Methylester	Gefunden
C	61.85	62.00 pCt.
H	5.15	5.26 »

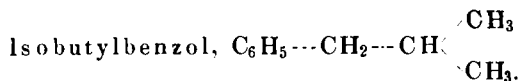
Aus dem Schmelzpunkt des Esters und aus seiner Zusammensetzung ergibt sich unzweifelhaft, dass die *m*-Isobutylbenzoësäure bei weiterer Oxydation in Isophthalsäure übergegangen ist. Daraus ergibt sich weiterhin, dass dieselbe in der That der Metareihe angehört.

Wir wissen jetzt, dass beiden Säuren die Zusammensetzung $C_{10}H_{13} \cdot COOH$ zukommt, und dass die eine der Para- und die andere der Metareihe angehört. Es bleibt uns noch übrig, die Frage zu beantworten: Welche der beiden Seitenketten ist oxydirt?

Wir haben diese Frage zu beantworten gesucht dadurch, dass wir die Säuren mit überschüssigem Kalkhydrat trocken destillirten und so die Carboxylgruppe durch Wasserstoff ersetzten. Dabei hat sich nun die merkwürdige Thatsache ergeben, dass aus beiden Säuren ein und derselbe Kohlenwasserstoff, nämlich das Isobutylbenzol entstand. Das ist aber nur dann möglich, wenn in beiden Säuren die Methylgruppe oxydirt ist.

Demnach wirkt die verdünnte Salpetersäure auf das *p*- und auf das *m*-Isobutyltoluol nicht in der gewöhnlichen Weise ein, es wird nicht die lange, sondern die kurze Seitenkette oxydirt, so dass nicht Methylbenzoësäuren, sondern Butylbenzoësäuren entstehen.

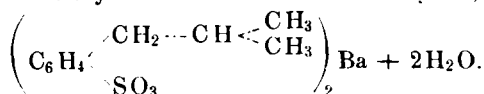
Jede der beiden Säuren wurde mit überschüssigem Kalkhydrat gemischt und in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrom trocken destillirt. Das aus jeder einzelnen Säure erhaltene Destillationsproduct wurde getrennt vom anderen untersucht und erwies sich in beiden Fällen als



Dasselbe war nach der Destillation mit Wasserdampf eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 166° siedete.

Um es zu identificiren, haben wir folgende Derivate von ihm dargestellt.

Isobutylbenzolsulfosaures Baryum,



Das Isobutylbenzol löste sich leicht in rauchender Schwefelsäure und die dabei entstandene Sulfosäure liess sich durch Neutralisiren mit Baryumcarbonat in ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Baryumsalz überführen. Sowohl das aus der Para-, als auch das aus der Meta-Säure erhaltene Baryumsalz hatten genau das gleiche Aussehen.

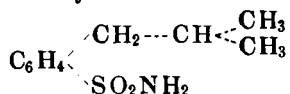
a) 0.3866 g des von der Para-Säure stammenden Baryumsalzes verloren bei 120° in 48 Stunden 0.0222 g Wasser.

0.4182 g desselben Salzes gaben 0.162 g Baryumsulfat.

b) 0.4429 g des von der Metasäure stammenden Salzes verloren wie oben 0.0245 g Wasser und lieferten 0.1722 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	22.87	22.77	22.86 pCt.
H ₂ O	6.01	5.71	5.53

Isobutylbenzolsulfamid,



Jedes einzelne der beiden Baryumsalze liess sich in ein und dasselbe Sulfamid überführen. Jedes einzelne krystallisirte in glänzenden Nadeln, die bei 137° C. schmolzen.

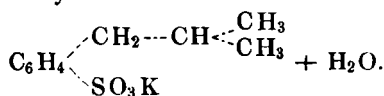
a) 0.2198 g des von der *p*-Säure stammenden Sulfamids entwickelte so viel Ammoniak, dass 9.9 ccm $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure davon neutralisirt wurden.

b) Das aus 0.2148 g von der *m*-Säure stammenden Sulfamids entwickelte Ammoniak neutralisirte 9.8 ccm $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	6.57	6.30	6.38 pCt.

Es unterliegt keinem Zweifel mehr, dass sowohl die Baryumsalze als auch die beiden Sulfamide von einem und demselben Kohlenwasserstoff abstammten, deshalb wurden auch die noch vorhandenen Baryumsalze und Sulfamide vereinigt und die ersteren noch benutzt, um das Kaliumsalz und das Isobutylbenzol zu gewinnen.

Isobutylbenzolsulfosaures Kalium,



Blättchen. 0.3242 g verloren 0.0216 g Wasser. 0.1378 g gaben 0.044 g K₂SO₄.

	Berechnet	Gefunden
K	14.44	14.31 pCt.
H ₂ O	6.66	6.66 »

Oxydation des Isobutylbenzols. Die Oxydation des Isobutylbenzols ist nicht leicht. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler wird es so gut wie nicht verändert. Demnach scheint die Isobutylgruppe gegen Oxydationen sehr widerstandsfähig zu sein. Vielleicht ist das auch der Grund, weshalb sie in den Isobutyltoluolen nicht oxydirt wird. Erst als wir das Isobutylbenzol mit der Salpetersäure auf 180—200° C. erhitzen, wurde es oxydirt.

Das Oxydationsproduct sublimirte leicht und schmolz bei 121° C. — es war also Benzoësäure.

Zum Schluss wollen wir noch bemerken, dass Versuche, die angestellt wurden, um auch die dritte, die *o*-Isobutylbenzoësäure, darzustellen, bisher ohne Erfolg geblieben sind, weil es uns nicht gelang, das *o*-Isobutyltoluol zu erhalten.

Karlsruhe, im Juni 1886.

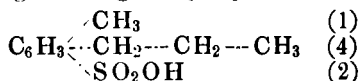
361. Werner Kelbe und M. Koschnitzky: Ueber die Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der *p*-Cymolsulfosäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

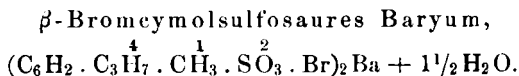
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die wässrige Lösung der *p*-Cymolsulfosäure:



wirkt Brom in ähnlicher Weise ein, wie auf die der *m*-Isocymolsulfosäure; es entstehen Schwefelsäure, Bromcymol und Bromcymolsulfosäure. Die in dieser Richtung angestellten Versuche hatten zunächst den Zweck, auch an dieser Sulfosäure zu untersuchen, ob das Brom, indem es die Sulfogruppe verdrängt, die Stelle derselben einnimmt. Zugleich führten dieselben zur Darstellung einer isomeren *p*-Cymolsulfosäure, eines isomeren *p*-Bromcymols und von zwei isomeren Bromcymolsulfosäuren. Wir liessen das Brom bei 40—50° C. auf die wässrige Lösung der freien Säure einwirken. Es schied sich ein schweres Oel ab, das durch einen Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennt wurde. Die in dieser Lösung vorhandene Bromcymolsulfosäure wollen wir einstweilen als β -Bromcymolsulfosäure bezeichnen. Auf die Darstellung der Säure selbst haben wir vorläufig verzichtet und uns auf die Darstellung einiger Salze und des Sulfamids derselben beschränkt.



Es wurde erhalten durch Neutralisiren der vorhin erwähnten wässrigen Lösung mit Baryumcarbonat. Aus verdünnter wässriger