

629. Ad. Claus und J. A. Schulte im Hof: Ueber Cumol-
o-sulfonsäure und o-Cuminsäure.

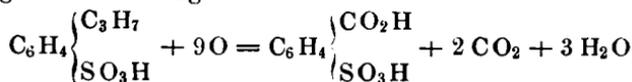
[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 24. November.)

Um die Frage nach der Constitution der zweiten, zuerst von Spica¹⁾ beobachteten Sulfonsäure des Isopropylbenzols, welche nach den Untersuchungen von Claus und Tonn²⁾ beim Sulfoniren bei 100° C. in reichlicherer Menge erhalten wird, definitiv zu entscheiden, haben wir die früheren Untersuchungen vor einiger Zeit wieder aufgenommen.

Das zu diesen Versuchen verwendete Isopropylbenzol haben wir synthetisch aus Benzol und Isopropylbromid mittelst Aluminiumchlorid³⁾ dargestellt. Dasselbe siedet bei 152—153° C.³⁾ und hat bei 15° C. das spec. Gewicht 0.870. — Durch viertägiges Erhitzen dieses Cumols mit dem zwei- und einhalbfachen Gewicht Schwefelsäurehydrat auf dem Wasserbad wird eine fast theoretische Ausbeute an Gemisch der beiden Sulfonsäuren erhalten, von dem der grössere Theil die Cumol- β -sulfonsäure (Baryumsalz leicht löslich und mit 3 $\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser krystallisirend) repräsentirt.

Mit dieser β -Sulfonsäure wurde die schon früher erwähnte Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure vorgenommen, und zwar wurden hierzu, in der Voraussetzung, dass die Säure, wenn sie die Metaverbindung ist, zu Metasulfobenzoësäure oxydirt werden wird, der folgenden Gleichung:



entsprechende Mengenverhältnisse (5 g sulfonsaures Kali, 18.4 g Bichromat und 25 g Schwefelsäurehydrat, zuvor mit 50 g Wasser verdünnt) gewählt. Es wurde das Gemisch so lange gekocht, bis die reine grüne Farbe der Chromoxydsalze aufgetreten war; dann wurde das Chromoxyd mit Kaliumcarbonat gefällt und das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Durch Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Wiedereindampfen der alkoholischen Lösung und Wiederausziehen des nun gebliebenen Rückstandes mit absolutem Alkohol wurde ein schwefelsäurefreies, organisches Salz erhalten, das sich bei näherer Untersuchung (Gefunden wurden 16.55 pCt. Kalium, während sich berechnet 16.38 pCt. Kalium) als unverändertes cumol- β -sulfonsaures Kalium heraus-

¹⁾ Diese Berichte XII, 2397.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1239.

³⁾ Nähere Angaben finden sich: Schulte im Hof, Inaug.-Dissert. Freiburg 1886. — Vergl. auch: R. Meyer, Journ. für prakt. Chem., N. F. 34, 98.

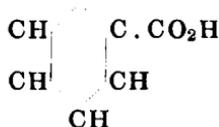
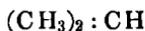
stellte, und zwar wurde mehr als die Hälfte der in die Reaction eingeführten Säure unzersetzt wieder erhalten. — Daraus folgt also, dass eine tiefergreifende Oxydation, als der oben gegebenen Gleichung entspricht, für einen Theil der Sulfonsäure erfolgt ist, und in der That zeigte es sich bei Wiederholung der Reaction, dass gleich von vornherein beim ersten Eintreten der Oxydation Kohlensäure gebildet wird. — Durch zwei quantitativ ausgeführte Versuche haben wir dann constatirt, dass bei Anwendung der genügenden Menge Chromsäure unter den gegebenen Versuchsbedingungen die vollständige Verbrennung der Cumol- β -sulfonsäure zu Kohlensäure, Wasser und Schwefelsäure leicht und glatt erfolgt:

Aus 0.349 g Barytsalz erhielten wir 0.499 g Kohlensäure; und ebenso: Aus 0.622 g Barytsalz erhielten wir 0.9055 g Kohlensäure, während sich nach der Umsetzungsleichung:



0.5100 g resp. 0.9270 g Kohlensäure berechnen; oder während der Gesamtkohlenstoffgehalt des cumolsulfonsauren Baryts: 40.37 pCt. beträgt, wurden beim ersten Versuch: 39.2 pCt. Kohlenstoff, und beim zweiten Versuch: 39.7 pCt. Kohlenstoff als Kohlensäure erhalten.

Diese Thatsache, dass aus der Cumol- β -sulfonsäure bei der Oxydation mit Chromsäure kein intermediäres Oxydationsproduct erhalten werden kann, vielmehr immer gleich vollständige Verbrennung eintritt, führt nach früher¹⁾ gemachten Erfahrungen zu dem Schluss, dass in dieser Säure die Isopropyl- und die Sulfongruppe zu einander in Orthostellung stehen. Und diese Schlussfolgerung hat ihre vollständige Bestätigung gefunden bei der Untersuchung der im folgenden beschriebenen Isopropylbenzoësäure, welche durch Ersetzung des Sulfonrestes durch die Carboxylgruppe entsteht, und welche wir ihrer Structur entsprechend:



als Orthocuminsäure bezeichnen. — Wir haben diese Säure durch Schmelzen des sulfonsauren Kalium- und später des Baryumsalzes mit ameisensaurem Natron²⁾ dargestellt, und wollen dazu nur bemerken, dass zu dieser Umsetzung eine ziemlich hohe Schmelztempe-

¹⁾ Hall und Remsen, Diese Berichte X, 1039.

²⁾ Bei derselben Reaction ergab die Cumol-*p*-sulfonsäure, jedoch ebenfalls in recht bescheidener Ausbeute, die *p*-Cuminsäure mit dem Schmelzpunkt 115° C. (uncorr.) — Vergl. R. Meyer, Journ. für prakt. Chem. N. F. 34, 95.

ratur und in Folge dessen ein grosser Ueberschuss des ameisensauren Natrons nöthig ist. In den günstigsten Fällen haben wir 10 pCt. der sich theoretisch berechnenden Ausbeute an Carbonsäure erhalten. — Die Orthocuminsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig etc. und wird aus allen diesen Lösungsmitteln nur undeutlich krystallinisch erhalten; sie ist unzersetzt sublimirbar und mit den Wasserdämpfen flüchtig. Einen deutlich erkennbaren Schmelzpunkt besitzt die Säure nicht; bei etwa 200° C. beginnt sie sich, während ein Theil sublimirt ist, zu bräunen und bei 300° C. ist die nun ganz dunkel gewordene Masse noch nicht geschmolzen. — Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	72.94	73.17 pCt.
H	7.49	7.32 »

Was die Salze der Orthocuminsäure anbetrifft, so sind die Salze der Alkalien — Kalium, Natrium und Ammonium — ausserordentlich leicht löslich, so dass man diese Lösungen vollkommen zur Trockne eindampfen muss, um die Salze in fester Form zu erhalten; sie bilden krystallinische, aber sehr hygroskopische Massen.

Das Baryumsalz, Ba. $(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$, in Wasser leicht löslich, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in zu warzenförmigen Aggregaten gruppierten Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	6.9 1)	7.21 pCt.
Ba	29.4 2)	29.5 »

Das Calciumsalz, Ca. $(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$, krystallisirt gleichfalls erst aus stark concentrirter Lösung in kleinen Nadelchen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	8.56 1)	8.9 pCt.
Ca	10.72 2)	10.9 »

Das Magnesiumsalz, Mg. $(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 6H_2O$, ebenfalls in Wasser leicht löslich, bildet warzenförmige, aus Nadeln bestehende Kryställchen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	22.9 1)	23.5 pCt.

Das orthocuminsaure Kupfer ist in Wasser sehr schwer löslich, es fällt aus den Lösungen der löslichen Salze auf Zusatz von Kupfersulfat als amorphes, blaugrünes Pulver. Erst beim Kochen mit viel Wasser wird es gelöst und scheidet sich beim Eindampfen dieser

1) Diese Salze verlierten schon beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator Krystallwasser; daher das Minus im Befund.

2) Für das wasserfreie Salz.

Lösung in Form dünner Häutchen ab, die ein blaues, $2\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser enthaltendes Pulver liefern.

	Gefunden	Ber. für $\text{Cu} \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
H_2O	10.80	10.34 pCt.

Das orthocuminsäure Blei zeigt die nämlichen Löslichkeitsbeziehungen, wie das Kupfersalz. Aus der heiss gesättigten Lösung beim Eindampfen in Krystallhäutchen abgeschieden, bildet es im luft-trockenen Zustand ein weisses Pulver, welches 1 Molekül Wasser enthält.

	Gefunden	Ber. für $\text{Pb} \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$
H_2O	3.44	3.26 pCt.

Das orthocuminsäure Silber, durch Umsetzung des Natrium-salzes mit Silbernitrat dargestellt, bildet ein weisses, sich namentlich im feuchten Zustand schnell bräunendes Pulver, das in Wasser ganz unlöslich zu sein scheint.

	Gefunden	Ber. für $\text{Ag} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2$
Ag	39.76	39.85 pCt.

Das Orthocuminsäurechlorid entsteht leicht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die entwässerten Salze; es ist ein in Aether, Chloroform etc. leicht lösliches, gelbliches Oel, welches schon durch feuchte Luft leicht zersetzt wird. — Wir haben durch Einleiten von trockenem Ammoniak in seine ätherische Lösung

das Orthocuminsäureamid dargestellt; dasselbe ist in Wasser nur sehr wenig, dagegen in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Durch Verdunsten der weingeistigen Lösung haben wir es in kleinen Nadelchen krystallisirt erhalten, die bei 124°C . (uncorr.) schmelzen.

Gegen Chromsäuregemisch der gewöhnlichen Concentration (2—3 Theile Wasser auf 1 Theil Schwefelsäurehydrat) zeigt sich die Orthocuminsäure sehr beständig. Auch nach längerem Erhitzen war keine Oxydation eingetreten. Dagegen erfolgt die Oxydation leicht, wenn die Säure in Eisessiglösung mit Chromsäure behandelt wird, und zwar ist in diesem Falle die Oxydation eine vollständige zu Kohlensäure und Wasser.

Bei der Oxydation mit übermangansauerem Kali, die so ausgeführt wurde, dass in die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung der Säure in Natronlauge eine vierprocentige Permanganatlösung tropfenweise zugegeben wurde, zeigte sich, dass von dem letzteren Oxydationsmittel ganz gleichmässig glatt und schnell viel mehr verarbeitet wird, als zur Bildung der erwarteten Oxycuminsäure¹⁾ nöthig ist. Während es hierzu nur eines Atomes Sauerstoff auf 1 Molekül Cuminsäure bedarf, wurde im ersten Versuch soviel

¹⁾ R. Meyer, diese Berichte XI, 1233.

Permanganat zugegeben, dass etwa $2\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff auf 1 Molekül der Säure kamen. Aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Aether ein Gemenge von unveränderter Orthocuminsäure und Phtalsäure erhalten, welche leicht durch Wasser getrennt werden können. — Uebrigens scheint die Oxydation der Orthocuminsäure zu Phtalsäure nicht ganz glatt zu erfolgen, vielmehr immer ein Theil der ersteren weiter oxydirt zu werden. Wenigstens wurden bei quantitativ ausgeführten Versuchen stets nicht unbeträchtliche Mengen Permanganat mehr verbraucht, als der Gleichung:

$$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2 + 3\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8 = \text{K}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 + 2(\text{K}_2\text{CO}_3) + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{MnO}_2$$

entsprechen. — Die erhaltene Phtalsäure zeigte den Schmelzpunkt 213°C . und ergab bei der Sublimation Krystallnadeln, welche den Schmelzpunkt 128°C . besaßen.

Ist mit dieser Oxydation zu Orthophtalsäure für unsere Cuminsäure, und damit auch für die als Material zu ihrer Darstellung dienende Cumol- β -sulfonsäure die Orthostellung unzweifelhaft nachgewiesen, so ist auch in anderer Beziehung das Resultat dieser Permanganatoxydation nicht weniger interessant, insofern dasselbe zeigt, dass die von R. Meyer (l. c.) für die Paracuminsäure nachgewiesene Reaction, bei der durch Permanganat der Isopropylrest in den Oxyisopropylrest oxydirt wird, für die Orthocuminsäure, also für den zur Carboxylgruppe in Orthostellung stehenden Isopropylrest, nicht zutrifft.

Dieser Beobachtung gegenüber musste es von Wichtigkeit erscheinen, auch die Oxydation der Cumol-*o*-sulfonsäure mit Kaliumpermanganat zu wiederholen. In der That ist es uns bei einer ganzen Reihe von Versuchen, die unter verschiedenen Umständen mit den verschiedensten Mengen Permanganat ausgeführt wurden, nicht gelungen, eine Oxypropylbenzol-*o*-sulfonsäure zu erhalten. Trägt man in die auf dem Wasserbad erwärmte, alkalische Lösung der *o*-Sulfosäure verdünnte Permanganatlösung in kleinen Portionen ein, so werden beträchtliche Mengen der letzteren Lösung ganz gleichmässig leicht entfärbt, ohne dass sich ein Ende der Reaction erkennen lässt. Unterbricht man die Reaction, nachdem die einem Atom Sauerstoff auf ein Molekül Sulfonsäure entsprechende Menge Permanganat eingetragen ist, so kann nach dem Neutralisiren der Reactionsflüssigkeit mit Schwefelsäure aus der durch Eindampfen erhaltenen Salzmasse der grösste Theil des in die Reaction eingeführten orthosulfonsauren Kaliums durch Umkrystallisiren aus Alkohol unverändert wiedergewonnen werden. Bei einem Versuch, in welchem

unter sehr vorsichtigem Erwärmen eine etwa 15 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül Orthosulfonsäure repräsentirende Menge Permanganat zugegeben war, wurde durch Ausziehen der nach dem Neutralisiren der Reactionsflüssigkeit und nach dem Eindampfen dieser Lösung hinterbliebenen Salze durch Alkohol ein Salz gewonnen, das sich der Analyse nach als ein sulfobenzoësaures Kalium aussprechen liess.

	Gefunden	Ber. für $K_2C_6H_4CO_2SO_3$
K	27.72	28.05 pCt.

Bei anderen Versuchen, in denen unter Anwendung grösserer Mengen Permanganat auf dem Wasserbad weniger vorsichtig erhitzt worden war, fand sich in der Reactionsflüssigkeit neben Schwefelsäure von organischen Säuren nur Oxalsäure vor.

Muss es hiernach kaum mehr zweifelhaft erscheinen, dass auch aus der Cumol-*o*-sulfonsäure durch die Permanganatoxydation ein Oxypropylderivat nicht erhalten werden kann, so möchte ich die darauf bezüglichen Untersuchungen doch noch nicht für abgeschlossen erachten. Gleichzeitig sei hier daran erinnert, dass R. Meyer¹⁾ aus der Normalpropylbenzolsulfonsäure in ganz ähnlicher Weise auch ein Oxyderivat nicht erhalten konnte. Da nach den Angaben von Paternò und Spica²⁾ beim Sulfoniren des Normalpropylbenzols zwei Sulfonsäuren — voraussichtlich die Para- und die Orthosulfonsäure — nebeneinander erhalten werden, so scheint es mir sehr leicht möglich, dass die von R. Meyer zu seinen Versuchen verwandte Normalpropylsulfonsäure die Orthoverbindung gewesen ist. Ich habe soeben eine die Aufklärung dieses Punktes bezweckende Untersuchung in Angriff genommen.

Freiburg, im November 1886.

630. R. Nietzki: Zur Geschichte der Safraninfarbstoffe.

(Eingegangen am 25. November.)

Vor etwa 3 Jahren³⁾ habe ich die Resultate einer Untersuchung veröffentlicht, welche die Farbstoffe der Safraninreihe zum Gegenstand hatte.

Ich habe seit einiger Zeit diese Arbeit wieder aufgenommen, und sehe mich durch verschiedene von anderer Seite über diesen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 295.

²⁾ Gazz. chim. 1877, 21. — Diese Berichte X, 294.

³⁾ Diese Berichte XVI, 465.