

525. W. Markownikoff: Ueber das Rosenöl.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem achten Hefte dieser Berichte beschreibt Hr. F. W. Semmler seine Untersuchungen über das Geraniumöl und erwähnt dabei, dass in dem Breslauer Laboratorium des Chem.-Pharm. Instituts auch Untersuchungen über Rosenöl im Gange sind. Seit zwei Jahren habe ich die Untersuchung von verschiedenen Sorten des bulgarischen Rosenöls angefangen. Mit anderen Arbeiten beschäftigt, beeilte ich mich nicht mit derselben. Die Resultate erlauben aber schon jetzt, sich eine ziemlich bestimmte Vorstellung über die chemischen Eigenschaften der Hauptbestandtheile dieses kostbaren Products zu machen. Das Oel besteht, wie bekannt, aus dem flüssigen Theile und dem Stereopten. Das letztere schmilzt bei 36.5° und hat alle Eigenschaften eines Paraffins. Es ist vollständig geruchlos und hat, in Betreff der Qualität des Oels, gar keinen Werth. Das Eleopten besteht fast ausschliesslich aus einem in engen Grenzen siedenden Theile. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen und Analysen ist das eine Mischung von zwei Körpern $C_{10}H_{20}O$ und $C_{10}H_{18}O$, von denen nur der Eine alkoholischer Natur ist. Das ist der Hauptbestandtheil des Rosenöls.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Moscau, den $\frac{7}{19}$ October 1890.**526. Paul von der Becke:****Ueber das *m*- und *p*-Aethylisopropylbenzol.**

(Eingegangen am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe wurde nach der Friedel-Krafts'schen Synthese ausgeführt. Nach den Untersuchungen von Gustavson (diese Berichte XI, 1251), Silva (Bull. soc. chim. 43, 317), Kekulé und Schrötter wird im normalen Propylbromid die Propylgruppe durch Aluminiumchlorid in die Isopropylgruppe umgewandelt. Dementsprechend war es gleichgültig, ob man bei obiger Synthese Normalpropylbromid oder Isopropylbromid auf Aethylbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken liess. 300 g Aethylbenzol wurden mit 50 g Aluminiumchlorid versetzt und allmählich 450 g Normalpropylbromid hinzugesetzt. Nach 8 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch gewaschen,

getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die verschiedenen Reactionsproducte sammelten sich nach vielem Fractioniren zwischen folgenden Graden:

I.	150—155 ⁰	ungefähr	12 ccm
II.	178—185 ⁰	»	37 »
III.	189—195 ⁰	»	50 »
IV.	195—201 ⁰	»	53 »
V.	202—208 ⁰	»	10 »

Die höher siedenden Antheile, welche nicht getrennt werden konnten, betragen ungefähr 80 ccm. Die Fractionen von 189—195⁰ und 195—201⁰ wurden als Aethylisopropylbenzole festgestellt. Durch Lösen in dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und dem halben rauchender wurden die Sulfonsäuren dargestellt. Aus der Lösung der Fraction 189—195⁰ wurde ein gut krystallisirendes Baryumsalz erhalten, welches sich als äthylisopropylbenzolsulfosaures Baryum erwies; aus derjenigen der Fraction 195—201⁰ ein charakteristisches Magnesiumsalz, *p*-äthylisopropylbenzolsulfosaures Magnesium. Das Magnesiumsalz, aus der Mutterlauge des obigen Baryumsalzes dargestellt, erwies sich mit jenem Magnesiumsalz identisch. Durch Erhitzen der Kaliumsalze mit Salzsäure im Druckrohr wurden die reinen Kohlenwasserstoffe dargestellt.

m-Aethylisopropylbenzol. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 190—192⁰, welche bei —20⁰ nicht fest wird.

0.227 g des Kohlenwasserstoffes lieferten bei der Verbrennung 0.739 g Kohlensäure = 0.2015 g Kohlenstoff und 0.2263 g Wasser = 0.0251 g Wasserstoff.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₆	Gefunden
C	89.20	88.79 pCt.
H	10.81	11.07 »

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde eine Säure erhalten, welche sich als Isophthalsäure erwies.

m-Aethylisopropylbenzolsulfosaures Baryum, krystallisirt in glänzenden, zu Büscheln vereinigten, wasserfreien Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0.477 g lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.185 g schwefelsauren Baryt = 0.1087 g Baryum.

	Ber. für (C ₁₁ H ₁₅ SO ₃) ₂ Ba	Gefunden
Ba	23.2	22.8 pCt.

m-Aethylisopropylbenzolsulfosaures Kupfer, krystallisirt in grossen blauen, atlasglänzenden Blättern mit 4 Molekülen Krystallwasser.

Das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Das Sulfochlorid aus dem Kaliumsalz durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid ist ein gelbes Oel.

Das *m*-Aethylisopropylbenzolsulfamid, durch Eintragen des Sulfochlorids in Ammoniak erhalten, ist ebenfalls ein Oel, löslich in Ammoniak, Alkohol und Aether, aus denen es beim Verdunsten flüssig ausfällt.

Durch Behandeln des Kohlenwasserstoffes mit Brom unter Zusatz von Jod, sowie mit Salpeterschwefelsäure wurden flüssige Reactionproducte erhalten, welche bei wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht fest wurden.

p-Aethylisopropylbenzol. Eine das Licht stärker als Wasser brechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 197—198°, die bei —20° nicht fest wird.

0.207 g lieferten bei der Verbrennung 0.6805 g Kohlensäure = 0.1856 g Kohlenstoff und 0.2105 g Wasser = 0.02338 g Wasserstoff.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₆	Gefunden
C	89.20	89.65 pCt.
H	10.81	11.10 >

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit verdünnter Salpetersäure verläuft sehr langsam. Nach tagelangem Kochen wurde schliesslich eine Säure erhalten, welche sich als Terephtalsäure herausstellte.

p-Aethylisopropylbenzolsulfosaures Magnesium, krystallisirt in gut ausgeprägten, eckigen, mit einander verwachsenen Tafeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0.333 g des lufttrockenen Salzes verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 120° 0.035 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für (C ₁₁ H ₁₅ SO ₃) ₂ Mg + 4 aq.		
H ₂ O	15.85	16.06 pCt.

0.4715 g mit Schwefelsäure abgeraucht, lieferten 0.098 g schwefelsaure Magnesia = 0.0196 g Magnesium.

	Berechnet	Gefunden
Mg	4.22	4.19 pCt.

Das sulfosaure Kupfersalz krystallisirt in kleinen atlasglänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättchen mit 4 Mol. Wasser.

Das Kaliumsalz wurde nur als eine in Wasser leicht lösliche, amorphe Masse erhalten.

Das Sulfochlorid, in oben beschriebener Weise erhalten, ist ein gelbes Oel.

Das Sulfamid zeigt ähnliche Eigenschaften wie das der *m*-Verbindung, durch langes Stehen im Exsiccator wird es theilweise fest.

Das Sulfanilid, durch Eintragen des Sulfochlorids in Anilin erhalten und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet kleine warzenförmig mit einander vereinigte Prismen, welche bei 92—93° schmelzen.

Mononitro-*p*-äthylisopropylbenzol. Rauchende Salpetersäure wirkt auf den Kohlenwasserstoff sehr energisch ein, es entsteht ein Gemisch aus mehreren Nitroproducten. Um das Mononitroderivat zu erhalten, muss man den Kohlenwasserstoff zuvor in Eisessig lösen und dann nitriren. Dasselbe siedet unter theilweiser Zersetzung bei 265° als eine gelbbraune Flüssigkeit.

Amido-*p*-Aethylisopropylbenzol. Dasselbe wurde durch Reduction des Mononitroderivats mit Zink und Essigsäure dargestellt. Die Reduction verläuft ziemlich langsam. Das salzsaure Amido-*p*-äthylisopropylbenzol, ist in Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisirt in Nadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind und sich an der Luft bräunen.

0.21175 g lieferten bei der Verbrennung bei 766 mm Druck und 17° C. Temperatur 12.6 ccm Stickstoff.

Ber. für C ₁₁ H ₁₈ NCl	Gefunden
N 7.00	6.95 pCt.

0.158 g brauchten zur Fällung des Chlors 7.8 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsilbernitratlösung = 0.02769 g Chlor.

Berechnet	Gefunden
Cl 17.5	17.7 pCt.

p-Aethylisopropylphenol, erhalten durch Verschmelzen des sulfosauren Kaliums mit Kali. Es ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit vom Siedepunkte 228—230°. In kaltem Wasser nur wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Die Fraction von 150—155° wurde als Isopropylbenzol identificirt und somit gleichzeitig die Umwandlung der normalen Propylgruppe in die Isopropylgruppe festgestellt. Durch Lösen der Fraction in Schwefelsäure in der Wärme wurden wie bei Claus und Tonn (diese Berichte XVIII, 1239) zwei Sulfonsäuren erhalten, die zwei verschieden krystallisirende Kaliumsalze lieferten.

Ebenso war das Kaliumsalz der in grösserer Menge entstandenen *m*-Säure in kaltem absolutem Alkohol schwer löslich. Das Sulfamid derselben schmolz dagegen bedeutend niedriger als bei Claus. Um diese Differenzen aufzuklären, wurde eine grössere Menge Isopropylbenzol, dargestellt nach der Friedel-Krafts'schen Synthese durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzol mit Propylbromid, in genau derselben Weise behandelt. Das Kaliumsalz der *m*-Säure, vollkommen identisch mit dem obiger Fraction, wurde aus absolutem Alkohol in der Hitze mehrfach umkrystallisirt. Das Sulfamid aus demselben schmolz nach mehrfacher Umkrystallisation

aus verdünntem Alkohol bei 93—94°, während Claus und Tonn den Schmelzpunkt zu 127°, Spica (Gazz. chim. 9, 8) zu 97° angeben.

Die Fraction von 179—185° wurde als Diäthylbenzole erkannt und das *m*-Diäthylbenzol als solches charakterisirt. Es wurde ein in grossen mit einander verwachsenen Tafeln mit 1 Molekül Wasser krystallisirendes Kaliumsalz erhalten, welches mit dem von A. Vosswinkel dargestellten *m*-diäthylbenzolsulfonsauren Kalium übereinstimmte. Das aus demselben dargestellte Sulfamid schmolz nach mehrmaliger Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol bei 100—101°, nach Vosswinkel bei 101—102°.

Die Fraction von 204—208° ist wohl nach den Angaben von Spica als Diisopropylbenzole anzusehen, dieselben sind indessen nicht untersucht worden und war deshalb eine nähere Kennzeichnung nicht möglich.

Nach Anschütz und Immendorff (diese Berichte XVII, 2816) werden die homologen Kohlenwasserstoffe des Benzols beim Behandeln mit Aluminiumchlorid bei ihrer Siedetemperatur in der Weise umgewandelt, dass die Alkylgruppe eines Moleküls in ein anderes übertragen wird, unter Regenerirung von Benzol. Bei vorstehender Synthese hat sich dieser Process schon theilweise in der Kälte vollzogen. Aus dem aus dem Aethylbenzol regenerirten Benzol hat sich dann durch Einwirkung des Propylbromids Isopropylbenzol resp. Diisopropylbenzol gebildet.

Es wurde ferner das *p*-Aethylnormalpropylbenzol dargestellt, um dasselbe sowie einige charakteristische Derivate mit denen des *p*-Aethylisopropylbenzols zu vergleichen. Dieser Kohlenwasserstoff ist erst neuerdings zuerst von Widman (diese Berichte XXIII, 14) dargestellt worden. Er wurde durch Einwirkung von feinertheiltem Natrium auf ein durch Aether verdünntes Gemenge von *p*-Bromäthylbenzol hergestellt nach der von Sempowski (diese Berichte XXII, 2662) dafür gegebenen Vorschrift, mit Normalpropylbromid erhalten. Es wurde beim Lösen des Kohlenwasserstoffes in Schwefelsäure die Bildung zweier Sulfonsäuren nicht beobachtet. Der Siedepunkt des *p*-Aethylnormalpropylbenzols wurde zu 199—200° festgestellt.

Das sulfosaure Magnesium krystallisirt in kleinen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind.

0.4275 g des Salzes verloren bei 110—115° 0.065 g Krystallwasser.

Berechnet	
für $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Mg + 4 aq.$	Gefunden
H ₂ O 13.09	12.9 pCt.

Das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

p-Aethylnormalpropylbenzolsulfamid, aus dem Kaliumsalz durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des Reaktionsgemisches in Ammoniak, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Blättchen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 84° schmelzen.

Das Sulfanilid, erhalten durch Eintragen des Sulfochlorids in Anilin, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind und bei 97—98° schmelzen.

527. S. G. Hedin: Einige Condensationsproducte von Amidosäuren mit Benzolsulfonchlorid.

(Eingegangen am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor zwei Jahren habe ich Versuche über die Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf verschiedene Amidosäuren angestellt; in dessen habe ich geögert darüber zu berichten, weil ich eine vollständige Untersuchung über das Verhalten des Benzolsulfonchlorids gegen Eiweisskörper beabsichtigte. Da jedoch im vorletzten Hefte dieser Berichte XXIII, 2962 Hinsberg: »Ueber Verbindungen von Säureradicalen mit Stickstoffbasen und andere stickstoffhaltige Körper« berichtet hat, will ich kurz meine bisherigen Resultate mittheilen.

Im Jahre 1888 hat Ihrfelt eine Arbeit veröffentlicht über Untersuchungen, die er im Auftrag von Hrn. Professor Blomstrand über die Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf Glycocoll bei Gegenwart von Alkalien gemacht hatte¹⁾. Derselbe hatte durch Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf in Natronlauge gelöstes Glycocoll ein Reaktionsgemisch erhalten, aus dem durch Ansäuern ein in Wasser schwerlöslicher Niederschlag von der Zusammensetzung: HO . CO . CH₂ . NH . SO₂ . C₆H₅; ausfiel. Diese Säure ist in Aether und Essigäther leicht, in Alkohol nicht so sehr löslich. Sie wird beim Kochen mit Mineralsäuren nicht gespalten.

Bei meinen Arbeiten bin ich so verfahren, dass ich die betreffende Amidosäure in Kalilauge gelöst und unter Erwärmen und Umschütteln allmählich eine äquivalente Menge von Benzolsulfonchlorid abwechselnd mit Kalilauge zugesetzt habe, sodass die Lösung immer stark alkalisch reagirte.

¹⁾ Några nya glycocollderivat, Lund 1888. (Inaug.-Diss.)