

nicht nur bezüglich der bewundernswerthen Ergebnisse, zu welchen seine langjährigen Forschungen über die Terpene geführt haben, sondern auch bezüglich der Meisterschaft, mit welcher er das ungeheure Material bewältigt habe, um es in dem engen Rahmen einer Abendvorlesung zu einem so lichtvollen Bilde zu gestalten.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. von Hofmann.	A. Pinner.

Mittheilungen.

80. Oskar Widman: Ueber die Constitution des Cymols.

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Wie bekannt, wurde Cymol schon im Jahre 1839 von Dumas und Peligot¹⁾ durch die Destillation des Camphers mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt — eine Methode, welche noch heute als eine von den besten für Bereitung des Cymols Anwendung findet. Der Kohlenwasserstoff wurde von Dumas Camphogène genannt. 2 Jahre später entdeckten Gerhardt und Cavour²⁾ im ätherischen Oel von Cuminum Cyminum einen Kohlenwasserstoff »Cymen«, der dieselbe Zusammensetzung besass und welchen sie kurze Zeit darauf mit dem Camphogène identificiren konnten.

Das Cymol wurde nun in rascher Folge in einer ganzen Menge von natürlich vorkommenden Stoffen, namentlich in den ätherischen Oelen, fertig gebildet aufgefunden. Noch zahlreicher aber waren die Producte, aus welchen man Cymol künstlich durch chemische Eingriffe darstellen konnte, wie z. B. Campherarten, Terpene, Carvol, Carvacrol, Thymol u. a.

Anfangs glaubte man, dass die aus verschiedenem Material und nach verschiedenen Methoden dargestellten Cymole auch verschieden constituirt seien. Namentlich wollte Fittig³⁾ nicht das Cymol aus Campher mit dem Cymol identificiren, das Kraut durch Erhitzen des Cuminols mit alkoholischer Kalilauge dargestellt zu haben glaubte.

¹⁾ Berzelius, Jahresber. für 1839, 341.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 38, 10.

³⁾ Zeitschr. f. Chemie 1865, 289.

Von grosser Bedeutung für die Frage nach der Constitution des Cymols war die Synthese des *p*-Methylpropylbenzols, welche Fittig gemeinschaftlich mit Schoeffer und König¹⁾ 1868 ausführte. Es gelang ihm, diesen Kohlenwasserstoff aus *p*-Bromtoluol, normalem Propylbromid und Natrium auf die bekannte Weise darzustellen. Das so erhaltene *p*-Propyltoluol siedete bei 178—179°, es gab eine Sulfonsäure, deren in schönen Blättern krystallisirendes Baryumsalz 3 Mol. Wasser enthielt, ging bei der Oxydation in *p*-Toluylsäure und Terephtalsäure über und zeigte in Allem das schon zuvor bekannte Verhalten des natürlichen Cymols. Trotzdem glaubten Fittig, Schoeffer und König sich »nicht berechtigt, die Frage, ob der synthetische Kohlenwasserstoff mit dem Cymol identisch sei, zu bejahen« und zwar deshalb, weil nach ihrer Ansicht diese Frage auf der Erforschung der Constitution des Cumols wesentlich beruhte. »Wäre letzteres, wie sie vermutheten, Isopropylbenzol, so dürfte der nahe genetische Zusammenhang desselben mit dem Cymol kaum Zweifel lassen, dass dieser Kohlenwasserstoff Isopropylmethylbenzol und demnach verschieden von dem oben beschriebenen Propylmethylbenzol ist«.

Einige Jahre später wiederholte indessen Fittica in Zusammenhang mit einer vergleichenden Untersuchung über einige aus natürlich vorkommenden Stoffen dargestellte Cymole die Fittig'sche Synthese von normalem Propyltoluol, wobei er als Ausgangsmaterial das unterdessen entdeckte, krystallisirte und ganz reine *p*-Bromtoluol anwenden konnte. Er fand den Siedepunkt ganz wie bei dem natürlichen Cymol bei 175—176°, konnte übrigens die Angaben Fittig's, Schoeffer's und König's bestätigen und fügte ausserdem einige andere Beobachtungen zu, woraus seiner Ansicht nach hervorging, dass die beiden Kohlenwasserstoffe identisch waren und dass das natürliche Cymol somit normales Propyl enthielte.

Fittig²⁾ gab nun zu, dass diese Versuche von Fittica mit Sicherheit ergeben hatten, dass das Cymol von verschiedenem Ursprung normales Propylmethylbenzol enthielte, meinte aber, es könne doch daneben Isopropyltoluol vorhanden sein.

Unterdessen war nach und nach durch Untersuchungen von Beilstein und Kupfer, Fittica, Paternò, Pisati, Wright u. a. nachgewiesen worden, dass Cymole des verschiedensten Ursprungs unter einander identisch sind, wobei man sich hauptsächlich auf das charakteristische, in Blättern auftretende, mit 3 Mol. Wasser krystallisirende Baryumsalz der Sulfonsäure stützte. Dadurch kam man mehr und mehr zu der Ueberzeugung, dass alle bis dahin dargestellten Cymole ein und dasselbe normale Propyltoluol seien.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 334.

²⁾ R. Fittig und Bertram Mielek, Diese Berichte VII, 651.

Diese Ueberzeugung wurde noch mehr befestigt, da O. Jacobsen¹⁾ »zum Ueberfluss«²⁾ nochmals die Synthese des normalen Propyltoluols nach der Fittig'schen Methode wiederholte und eine ausführliche, vergleichende Untersuchung von diesem und dem natürlichen Cymol anstellte. Der synthetische Kohlenwasserstoff siedete constant bei 175—176° genau wie Camphercymol, das gut krystallisirende Baryumsalz der Sulfonsäure enthielt 3 Mol. Wasser, »stimmte dem Ansehen nach vollständig mit dem cymolschwefelsauren Baryum überein« und war auch hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser bei 12—14° nicht davon zu unterscheiden. »Das Natriumsalz bildete durchaus wie das der Cymolschwefelsäure, grosse, rhombische Blätter« und das Amid schmolz constant bei 111—112°, während Jacobsen früher den Schmelzpunkt des reinen Sulfamids aus Camphercymol bei 112° gefunden hatte.

Möglich war es jedoch, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass die Eigenschaften des *p*-Isopropyltoluols so wenig von denen des normalen Propyltoluols differirten, dass man die Differenz hatte übersehen können. So lange die Eigenschaften jenes Kohlenwasserstoffs noch unbekannt waren, war darum eine Lücke in der Beweisführung vorhanden. Diese Lücke füllte O. Jacobsen³⁾ aus, indem er aus *p*-Bromcumol, Jodmethyl und Natrium das *p*-Isopropyltoluol darstellte und fand, dass dieses ganz andere Eigenschaften als das gewöhnliche Cymol habe, und damit »machte er endgiltig allen Unsicherheiten betreffs der Constitution des gewöhnlichen Cymols ein Ende« (Kelbe) und wie R. Meyer⁴⁾ sich ausdrückt, widerlegte jeden noch möglichen Zweifel hinsichtlich der Constitution des Cymols.

Nach Jacobsen's Angaben siedet das *p*-Isopropyltoluol in ganz reinem Zustande (aus seinem krystallisirten Sulfamid abgeschieden) bei 171—172°, das Baryumsalz der Sulfonsäure krystallisirt mit einem Mol. Krystallwasser in aus fast mikroskopischen, feinen Nadeln bestehenden, warzigen Massen, das Natriumsalz bildet leicht lösliche, blättrige Krystalle und das Sulfamid krystallisirt in grossen, irisirenden Blättern, welche bei 97—98° schmelzen. Diese Angaben wurden später von R. Meyer und H. Boner⁵⁾, welche die Versuche Jacobsen's wiederholten, völlig bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2049.

²⁾ Siehe Kelbe's Abhandlung: Ueber das Metaisocymol, Ann. Chem. Pharm. 210, 1, welche eine ausführliche Uebersicht über die Geschichte des Cymols enthält.

³⁾ Diese Berichte XII, 429.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 220, 5.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 220, 25.

Schliesslich sei es bemerkt, dass Kekulé und Dittmar eine Stütze für die Annahme, dass die Propylgruppe des Cymols von normaler Structur sei, in der von ihnen sowie schon früher von Bugilinsky und Erlenmeyer beobachteten Thatsache erblickten, dass bei der Oxydation des Cymols mit Salpetersäure neben *p*-Toluylsäure Essigsäure gebildet wird.

Wenn die normale Structur der Propylgruppe im Cymol somit keinem Zweifel unterworfen war, so bot doch die Deutung mehrerer unterdessen gemachten Beobachtungen in der Cymolreihe grosse Schwierigkeiten. Wie oben erwähnt, hatte Fittig den genetischen Zusammenhang zwischen Cymol und Cumol (*p*-Isopropylbenzol), welcher von Kraut im Jahre 1853¹⁾ zuerst beobachtet worden war, hervorgehoben. Zwar gründete sich die Angabe Kraut's auf einen Irrthum, wie R. Meyer viel später darlegte, bald darauf stellte aber Kraut das Cymol aus Cuminalkohol durch Kochen mit Zinkstaub dar, welchen Versuch Jacobsen wiederholte und in allen Theilen bestätigen konnte. Ferner fanden Nencki und Ziegler und später auch Jacobsen und v. Gerichten, dass Cymol beim Durchgang durch den thierischen Organismus in gewöhnliche Cuminsäure übergeht. Dann machte Nencki die Beobachtung, dass Cymol selbst bei blossem Schütteln mit Natronlauge und Luft Cuminsäure giebt und weiter erhielten Paternò und Spica bei der Reduction von Cumylchlorür, dargestellt durch Sättigung des Cuminalkohols mit Chlorwasserstoff, gewöhnliches Cymol.

Diese Thatsachen zeigten zur Genüge, dass ein genetischer Zusammenhang des Cymols mit der Cuminsäure, resp. dem Cuminol und Cuminalkohol in der That existirt.

Diese Verbindungen der Cuminreihe hatten sich aber als Isopropylderivate erwiesen. Ich erinnere nur daran, dass durch Untersuchungen von Jacobsen¹⁾, Gustavson²⁾ und Liebmann³⁾ dargelegt wurde, dass das Cumol, welches bei der Destillation der Cuminsäure mit Kalk entsteht, ein Isopropylbenzol ist, weiter dass R. Meyer durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Cuminsäure in Oxyisopropylbenzoësäure überführte und schliesslich, dass die Anwesenheit von Isopropyl in Cuminsäure zur Evidenz gebracht wurde, da es R. Meyer⁴⁾ gelang, sowohl die Cuminsäure als die *p*-Propylbenzoësäure durch Einwirkung von feuchter Kohlensäure auf *p*-Bromcumol, resp. *p*-Brompropylbenzol bei Gegenwart von Natrium synthetisch darzustellen.

1) Diese Berichte VIII, 1260.

2) Diese Berichte XI, 1251.

3) Diese Berichte XIII, 46.

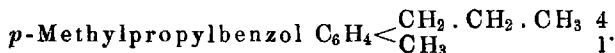
4) Diese Berichte XV, 496, 698 und 1903.

Unter solchen Verhältnissen musste man im Einverständniss mit R. Meyer u. a. als constatirt ansehen, dass Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe stattfinden, wenn ein Cymolderivat in ein Cumolderivat übergeht oder vice versa.

Auf diesem Punkte befand sich die Frage, als ich mich vor mehreren Jahren durch meine Synthese des Thymols aus Cuminol¹⁾ veranlasst sah, darauf einzugehen. Durch eine nähere Erwägung aller bis dahin bekannten Fälle von solchen Umlagerungen kam ich zu dem Schlussatz²⁾, dass diese Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe von der in der Parastellung befindlichen Gruppe abhängen derart, dass eine Methylgruppe zur Bildung von normalem Propyl, eine Carboxylgruppe aber zur Bildung von Isopropyl prädisponirt. Dieser Satz ist später sowohl von anderen Forschern als auch von mir selbst in manchen Fällen bestätigt und von allen Forschern, die sich darüber geäußert haben, ausser Fileti³⁾, welcher die Formulirung etwas abändern wollte, anerkannt worden.

Indessen bin ich selbst während des Verlaufs meiner umfassenden Untersuchungen auf diesem Gebiete schliesslich auf Schwierigkeiten gestossen. Es zeigte sich nämlich, dass der Satz vollständige Gültigkeit hatte, sobald Methyl in Carboxyl oder andere Gruppen in Methyl übergingen, nicht aber wenn andere Gruppen als Methyl zu Carboxyl oxydirt wurden. So konnte ich nachweisen, dass Umlagerung innerhalb einer normalen Propylgruppe nicht stattfindet, wenn Aethyl, Acetyl, Propyl oder Isopropyl in Carboxyl übergeführt wird⁴⁾, wohl aber immer, wenn eine Methylgruppe oxydirt wird.

Dies Ergebniss ist aber in theoretischer Hinsicht ganz unerklärlich. Es hat mich deshalb zu einer Revision der zu Grunde liegenden Untersuchungen über die Constitution der Propylgruppe im Cymol und in der Cuminsäure gezwungen und über die darauf hinzielende Untersuchung werde ich im Folgenden berichten. Ich fing mit dem Cymol an und erlangte schon dabei solche Resultate, welche eine Verfolgung der Untersuchung bei der Cuminsäure ganz überflüssig machten.



100 g ganz reines, umkrystallisirtes *p*-Bromtoluol wurden mit 89.4 g (ber. 71.9 g) Propylbromid vermischt und in einen Kolben eingegossen, welcher absoluten Aether und 40.3 g (ber. 26.9 g) Natrium enthielt. Die Reaction wurde übrigens ganz nach der Vorschrift von Fittig

¹⁾ Diese Berichte XV, 1066.

²⁾ Diese Berichte XIX, 251.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2781. — Gazz. Chim. XVI, 1.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 2224; XXII, 2273; XXIII, 3080.

und König¹⁾ ausgeführt. Sie verlief mit grosser Heftigkeit und war binnen einer halben Stunde vollendet. Das Reactionsproduct wurde 3 Mal der fractionirten Destillation über Natrium unterworfen und dann noch einmal (ohne Natrium) destillirt, wobei ich folgende Fractionen erhielt:

100—170 ^o	wog	6.6 g
170—182 ^o	»	2 »
182—184 ^o	»	35 »
Rückstand (184—185 ^o)	»	0.9 »

Von der Fraction 182—184^o ging das meiste bei 183—184^o über.

Die Temperatur wurde mit kurzem Normalthermometer gemessen. Das Barometer zeigte 774 mm.

Das specifische Gewicht der reinsten Fraction war 0.8682 bei 15^o. Die Analyse ergab folgende Zahlen.

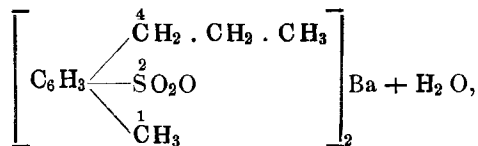
	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	89.55	89.07 pCt.
H ₁₄	10.45	10.61 »
	100.00	99.68 pCt.

Gleich nach der letzten Destillation wurde von Kahlbaum bezogenes Camphercymol bei demselben Barometerdruck und unter Anwendung desselben Fractionirkolbens und desselben Thermometers fractionirt. Dieses ging zum kleineren Theil zwischen 172—175^o über, das Allermeiste aber bei 175—177^o. Nur äusserst wenig blieb in der Retorte zurück. Die Fraction 175—177^o zeigte ein specifisches Gewicht von 0.8602 bei 15^o, während Kraut für Cymol das specifische Gewicht 0.85965 angiebt.

Sowohl das specifische Gewicht als der Siedepunkt ist somit ganz verschieden, die Differenz in den Siedepunkten bei den beiden Kohlenwasserstoffen beträgt nicht weniger als sieben Grade. Der Geruch ist auch verschieden. Das synthetische besitzt einen süsslichen, angenehmeren Geruch als das Cymol, dessen Geruch einen herben Anstrich hat. Sulfonsäuren des *p*-Methylpropylbenzols.

Der synthetische Kohlenwasserstoff löst sich leicht in 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei der Erwärmung im Wasserbade. Nach Sättigung mit Baryumcarbonat erhält man ein Gemisch von zwei verschiedenen Baryumsalzen, von welchen das eine (α) in kaltem Wasser schwer löslich ist und deshalb sich sehr leicht reinigen lässt. In den Mutterlaugen befindet sich ein anderes sehr leicht lösliches Salz (β), das man nur mit Schwierigkeit nach mehrfachen UmkrySTALLISATIONEN in reinem Zustande bekommt. Das β -Salz tritt in sehr untergeordneter Menge auf.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 277.

Baryummethylpropylbenzol- α -sulfonat,

krystallisirt beim Erkalten einer Lösung in schönen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln, welche an einander angelagert sind. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem viel leichter löslich. 100 Theile Wasser lösen bei 18° etwa 2.77 g wasserfreies Salz. In Alkohol ist es viel schwerer löslich; zum Lösen erfordert es etwa 30 Theile siedenden Alkohols. Beim Erkalten krystallisirt es daraus träge und schlecht.

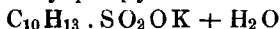
Die Krystalle enthalten nur ein Molekül Wasser, das noch nicht bei 100°, sondern zuerst bei 140—160° und sogar bei 160° nur sehr langsam entweicht. Die getrocknete Substanz ist sehr hygroskopisch.

Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_2 \cdot \text{O})_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Ba 23.58	23.59	23.60	—	— pCt.
H ₂ O 3.09	2.99	2.95	2.96	2.87 >

Die Bestimmungen I und II beziehen sich auf Salz von verschiedenen Darstellungen der Sulfonsäure, alle von verschiedenen Krystallisationen.

Das Salz ähnelt zwar im Aeusseren dem Baryumcymolsulfonat, unterscheidet sich aber davon scharf durch den Wassergehalt, welcher bei dem letzteren 8.75 pCt. (!) beträgt und schon bei 100° vollständig entweicht.

Die Angaben von sowohl Fittig, König und Schaeffer als O. Jacobsen sind somit irrig und es ist ganz unerklärlich, dass jene Forscher bei der Analyse des Baryumsalzes aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff 22 pCt. Baryum und 8.65 pCt. Wasser, Jacobsen 8.80 pCt. Wasser haben finden können.

Kaliummethylpropylbenzol- α -sulfonat,

ist ziemlich schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in warmem Wasser und krystallisirt leicht in schönen, glänzenden, sehr grossen, schwach schiefen, vierseitigen Tafeln. Das Salz verliert kein Wasser im Exsiccator, alles aber bei 100°.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
K 14.44	14.38	— pCt.
H ₂ O 6.67	6.37	6.57 >

Natriummethylpropylbenzol- α -sulfonat,
 $4 C_{10}H_{13}SO_2ONa + 5 H_2O$

ist in Wasser, besonders in warmem leichtlöslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen, grossen, sechsseitigen, länglichen Tafeln von ungefähr derselben Form wie die des Baryumsalzes, nur grösser und dicker. Die Zusammensetzung ist etwas eigenthümlich, indem das Salz auf 4 Moleküle 5 Mol. Wasser enthält, von welchen 2 schon im Exsiccator, die übrigen 3 bei 100° entweichen. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Salz von zwei verschiedenen Bereitungen der Sulfonsäure.

Berechnet ,		Gefunden			
für $4 C_{10}H_{13}SO_3Na + 5H_2O$		I.	II.	III.	IV.
Na	8.90	8.88	—	—	— pCt.
$2H_2O$	3.48	Im Exs.	—	—	3.51 3.52 »
$5 H_2O$	8.70	Bei 100°	8.32	8.54	8.60 8.55 »

Berechnet für $C_{10}H_{13}SO_3Na + H_2O$

Na	9.06 pCt.
$2 H_2O$	— »
$5 H_2O$	7.09 »

Das Bleisalz krystallisirt in langen Nadeln und ist in kaltem Wasser schwerlöslich.

p-Methylpropylbenzol- α -sulfamid, C_6H_3
 $\begin{matrix} \left\langle \begin{array}{l} CH_2CH_2CH_3 \ 4 \\ SO_2NH_2 \ 2 \\ CH_2 \ 1 \end{array} \right. \end{matrix}$

krystallisirt aus Benzol oder verdünntem Alkohol in grossen, klaren, nahezu quadratischen Tafeln, welche constant bei $101-102^\circ$ schmelzen. Der Körper ist in Alkohol und heissem Benzol sehr leicht, in kaltem Benzol sehr schwer löslich.

Die Krystalle sind von Hrn. Privatdocent A. G. Högbom gemessen, welcher davon gefälligst folgende Mittheilungen gemacht hat.

Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b = 1.684 : 1$$

$$\alpha = 45^\circ.51'.$$

Beobachtete Formen nur Prisma $\{110\}$ und Basis $\{001\}$. Die gemessenen Krystalle waren opak, tafelförmig nach der Basis und hatten einen ziemlich deutlichen, mit der Basis parallelen Durchgang.

Messungen	I.	II.	III.
$110 : \bar{1}10$	$100^\circ.46'$	$100^\circ.46'$	—
$110 : 001$	$63^\circ.38'$	$63^\circ.36'$	$63^\circ.39'$

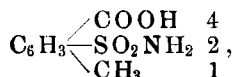
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für C ₁₀ H ₁₃ NSO ₂		Gefunden
C	56.34	56.25 pCt.
H	7.04	7.42 »
N	6.57	6.57 »

Um zu entscheiden, welche Stellung der Sulfonsäurerest in diesen Verbindungen einnimmt, wurde das Amid oxydirt. Für diesen Zweck kochte ich 1 g von dem Amide 4½ Stunden mit 5 g Kaliumbichromat und 8 g concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 3 Vol. Wasser. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wurde 0.5 g von einer in zolllangen Nadeln krystallisirenden, bei 267° schmelzenden Säure erhalten. Die Zusammensetzung entsprach der Formel: C₈H₉NSO₄ nach folgenden Analysen:

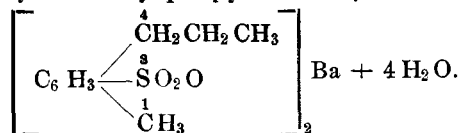
Ber. für C ₈ H ₉ NSO ₄		Gefunden
C	44.65	44.44 pCt.
H	4.19	4.43 »
N	6.51	6.57 »

Demnach ist der Körper mit der von Hall und Remsen ¹⁾ untersuchten Sulfamin-*p*-toluyssäure:



identisch und die Gruppen nehmen die oben angegebenen Stellungen ein.

Baryummethylpropylbenzol- β -sulfonat,



Das oben beschriebene α -Salz wird aus dem Rohproducte schon nach zwei Krystallisierungen ganz rein erhalten. Die erste Mutterlauge enthält eine Substanz, die sowohl in Alkohol als in Wasser äusserst leicht löslich ist. Zuerst krystallisirt nach starkem Concentriren der Lösungen ein Salz in undeutlichen Krystallen aus. Dieses wurde fractionirten Krystallisationen unterworfen, welches Verfahren schliesslich das reine β -Salz ergab. Beim Erkalten einer warmen Lösung krystallisirt dieses ziemlich gut in prismatischen, kurzen Nadeln.

Von dem α -Salz unterscheidet sich das β -Salz scharf durch den Wassergehalt. Dieses enthält nicht weniger als 4 Moleküle Wasser,

¹⁾ Diese Berichte XII, 1433.

welche alle schon bei 100° entweichen. Im Exsiccator verliert auch das β -Salz kein Krystallwasser.

Berechnet		Gefunden	
für $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3]_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$			
Ba	21.57	21.69	— pCt.
H ₂ O	11.34	10.76	10.87 >

Das β -Natriumsalz krystallisirt auch in Nadeln bei langsamer Krystallisation.

p-Methylpropylbenzol- β -sulfamid, C_6H_5 $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \quad 4 \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \quad 3, \\ \text{CH}_3 \quad 1 \end{array} \right.$,

erhalten aus dem getrockneten Natriumsalz durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und stärkstem Ammoniak, krystallisirt schon beim Erkalten der ammoniakalischen Flüssigkeit in schönen glänzenden Blättern. Beim Umkrystallisiren aus Benzol scheidet es sich in glänzenden Schuppen ab, welche bei 112—113° constant, aber langsam schmelzen.

Berechnet		Gefunden	
für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NSO}_2$			
N	6.57	6.62	pCt.

Das in den Mutterlaugen befindliche Gemisch von α - und β -Baryumsalz, das direct nicht weiter bearbeitet werden konnte, wurde auch successive in Natriumsalz, Chlorid und Amid übergeführt. Das Amidgemisch war anfangs flüssig, erstarrte aber allmählich. Bei der ersten Krystallisation lag der Schmelzpunkt niedrig, unter 90°. Nur mit grosser Schwierigkeit konnte daraus ein wenig reines β -Sulfamid (112°) gewonnen werden.

Behandlung des *p*-Methylpropylbenzols mit Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht.

Fittica hatte einen Beweis für die Anwesenheit des normalen Propyls im Cymol in der von ihm gemachten Beobachtung gesehen, dass Cymol und synthetisches *p*-Methylpropylbenzol bei der Behandlung mit auf 50° erwärmter Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht ganz dieselben Derivate, ein flüssiges α -Nitrocymol und ein bei 125° schmelzendes β -Nitrocymol ergaben. Später wiesen zwar v. Gerichten¹⁾ und dann Hollemann²⁾ nach, dass der feste Körper eine ganz andere Zusammensetzung hat, und bei den Versuchen das Nitrocymol nach der Fittica'schen Methode aus Camphercymol darzustellen, fand ich selbst zusammen mit J. A. Bladin³⁾, dass auch

¹⁾ Diese Berichte XI, 1092.

²⁾ Diese Berichte XX, 373 und 3361.

³⁾ Diese Berichte XIX, 583.

Fittica's flüssiges α -Nitrocymol nicht ein Nitrokörper ist, sondern zum allergrössten Theil aus *p*-Tolylmethylketon besteht.

Es war indessen von Interesse, zu erfahren, ob das synthetische *p*-Methylpropylbenzol bei eben erwähnter Behandlung wirklich dieselben Verbindungen wie das natürliche Cymol ergiebt, besonders das *p*-Tolylmethylketon; um so mehr, da die Entstehung dieses Körpers aus einem normalen Propylderivate sehr schwer verständlich ist.

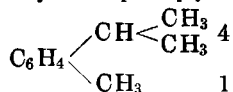
Ich behandelte deshalb den oben beschriebenen Kohlenwasserstoff genau in der von Fittica vorgeschriebenen Weise mit auf 50° erwärmter Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht. Nach fractionirter Destillation mit Wasserdämpfen wurde aus dem Reactionsproduct theils unangegriffenes *p*-Methylpropylbenzol, theils ein gelbes Oel erhalten, welch' letzteres ungefähr dasselbe Aussehen und denselben Geruch wie das *p*-Tolylmethylketon besass. Als ich aber dieses Oel mit Hydroxylamin behandelte, bildete sich keine Spur von dem bei 88° schmelzenden Tolylmethylketoxim und das Oel kann also nicht Tolylmethylketon sein. Ich habe es nicht weiter untersucht, bin aber geneigt anzunehmen, dass es eine Nitroverbindung darstellt und dass somit die Angabe Fittica's in diesem Punkte richtig ist.

Indessen verhalten sich also das *p*-Methylpropylbenzol und das Cymol auch in dieser Hinsicht ganz verschieden. Die oben mitgetheilte Untersuchung dürfte zur Genüge darthun, dass Cymol von dem *p*-Methylpropylbenzol verschieden ist und dass folglich Cymol nicht normales Propyl enthält.

Welche Constitution kommt dann dem Cymol zu? Nach den übereinstimmenden Beobachtungen von O. Jacobsen, R. Meyer und H. Boner ist ja das Cymol auch von dem synthetisch dargestellten *p*-Methylisopropylbenzol verschieden und es würde also auch nicht Isopropyl enthalten. Um diese Frage zu erledigen, fand ich mich veranlasst, auch diese Untersuchungen der letztgenannten Forscher zu controlliren, besonders mit Hinsicht auf die höchst überraschenden Resultate, zu welchen ich bei der Revision der älteren Untersuchungen über das Methylpropylbenzol gelangt war.

Ich ging deshalb zunächst zu einer Synthese und einem näheren Studium der Derivate des Methylisopropylbenzols über und lasse nun einen Bericht über die dabei erhaltenen Ergebnisse folgen.

p-Methylisopropylbenzol,



Bei der Darstellung des »Isocymols« ging sowohl O. Jacobsen als R. Meyer und H. Boner von Cumol aus; dieses bromirten sie und liessen auf das *p*-Bromcumol Natrium und Jodmethyl nach der

Fittig'schen Methode einwirken. Ich habe denselben Weg eingeschlagen. Nur hinsichtlich der Bereitung des Ausgangsmaterials, des Cumols, habe ich geflissentlich ein anderes Verfahren als die genannten Forscher gewählt. Sie stellten das Cumol aus der Cuminsäure dar, ich aus Benzol und Isopropylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Bei meinen Untersuchungen über das Acetocumol bin ich nämlich zu der Ueberzeugung gekommen, dass das Cuminsäurecumol eine Verunreinigung enthält, die nicht direct weggeschafft werden kann.

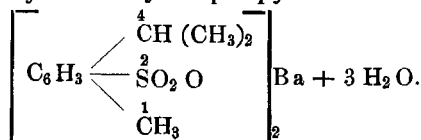
Bei der Darstellung des Isopropylbenzols bin ich der für die Bereitung des Aethylbenzols von L. Sempotowski¹⁾ gegebenen Vorschrift gefolgt. Dieses Verfahren giebt sehr gute Resultate. Aus 96 g Isopropylbromid und 150 g Benzol bekam ich eine zwischen 150° und 153° siedende Hauptfraction, welche 38.5 g wog, während die übrigen Fractionen ausser Benzol und über 180° siedendem Retortenrückstand nur einige Tropfen enthielten. Beim Bromiren wurde daraus 46 g bei 215—217° (corr.) siedendes *p*-Bromisopropylbenzol erhalten.

Dieses wurde nun mit 41 g Jodmethyl vermischt und in absoluten Aether zusammen mit 17.2 g Natrium eingeführt. Die Reaction trat äusserst träge ein. Die Mischung blieb zuerst mehr als 48 Stunden in Schnee, dann viele Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen und schliesslich wurde sie längere Zeit im Wasserbade erwärmt, ohne dass irgend eine Reaction wahrgenommen werden konnte. Endlich war die Reaction in der folgenden Nacht eingetreten und vollendet worden. Das Filtrat von den abgeschiedenen Haloïdsalzen hatte eine rothgelbe Farbe und fluorescirte stark. Bei der fractionirten Destillation zeigte es sich, dass die Hauptmasse aus einem dickflüssigen Körper bestand, der oberhalb 250° siedete. Das niedriger Siedende wurde in drei Fractionen aufgefangen. Die erste siedete bei 155—165°, die zweite bei 165—170° und die dritte bei 170—175° (corr.). Alle drei wogen ungefähr gleich viel, jeder etwa 4 g. Da die Quantität für weiteres Fractioniren zu gering war, musste ich auf eine weitere Reinigung des Kohlenwasserstoffs verzichten. Jedoch theilte ich die dritte Fraction in zwei Theile, von welchen die höher, bei 173—176°, siedende nur 1.5 g betrug. Der Geruch war dem des Cymols ganz gleich, von dem des Methylpropylbenzols aber deutlich verschieden.

Wie schon oben erwähnt, hatte Jacobsen, dessen Angaben später von R. Meyer und H. Boner, bestätigt wurden, die Nichtidentität des Cymols und »Isocymols« aus den Eigenschaften der Baryumsalze und der Sulfamide hergeleitet. In Folge dessen führte ich die beiden Theile der dritten Fraction jedes für sich in Sulfonsäure über und stellte daraus die genannten Derivate dar.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2662.

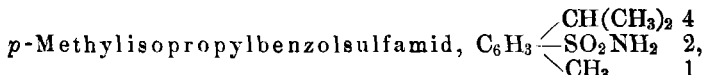
Baryummethylisopropylbenzolsulfonat,



Zu meinem Erstaunen krystallisirte nicht nur das Baryumsalz aus der bei 173—176° siedenden Fraction, welche denselben Siedepunkt wie das Cymol besitzt, sondern auch das Salz aus der niedrigen Fraction von Anfang an in Blättern und bei der zweiten Krystallisation erhielt ich in beiden Fällen centimeterbreite, spröde Blätter in guter Ausbeute. Die Aehnlichkeit mit dem Baryumsalz der gewöhnlichen Cymolsulfonsäure, welche ich zum Vergleich dargestellt hatte, war eine vollständige. Die Krystalle verloren kein Wasser im Exsiccator, alles aber bei 100°, und der Wassergehalt entsprach genau 3 Molekülen. Von den folgenden 3 Wasserbestimmungen sind I. und II. mit Material von der einen, III. von der anderen Bereitung ausgeführt.

für $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3]\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	22.20	22.54	—	—
H ₂ O	8.75	8.70	8.67	8.68

pCt. »



krystallisirte aus verdünntem Alkohol oder Benzol in glänzenden Blättern, welche langsam bei 115—116° schmolzen. Die Eigenschaften stimmen in jeder Beziehung mit denen des Cymol- α -sulfamids überein. Zwar hat Jacobsen angegeben, dass Cymolsulfamid bei 112° schmilzt. Dieses ist jedoch unrichtig. Der Schmelzpunkt liegt in der That, wie ich selbst gefunden habe, bei 115—116°, was übrigens auch mit der Angabe Kelbe's¹⁾ stimmt.

Die Analyse des aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff erhaltenen Sulfamids ergab folgende Zahl:

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_2\text{NH}_2$:	Gefunden:
N 6.57	6.71

In der folgenden Tabelle gebe ich eine Uebersicht über die oben mitgetheilten, wahren Eigenschaften der beiden synthetisch dargestellten, isomeren Kohlenwasserstoffe, verglichen mit denen des Cymols und zusammengestellt mit den Angaben meiner Vorgänger betreffs derselben Körper:

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1969.

	<i>p</i> -Methylpropylbenzol	<i>p</i> -Methylisopropylbenzol	Cymol
	W a h r e E i g e n s c h a f t e n		
Siedepunkt	188 — 184°	—	175 — 176°
Spec. Gewicht	0.8682 (15°)	—	0.8602 (15°)
Geruch	Angenehm	Etwas herb	Etwas herb
Beh. mit HNO ₃ (1.40)	Giebt nicht Tolylmethylketon	—	Giebt Tolylmethylketon
Ba- α -sulfonat	\bar{A}_2 Ba + H ₂ O. Blätter. Verliert kein Wasser bei 100°	\bar{A}_3 Ba + 3 H ₂ O. Blätter. Verliert alles Wasser bei 100°	\bar{A}_2 Ba + 3 H ₂ O. Blätter. Verliert alles Wasser bei 100°
Na- α -sulfonat	4 \bar{A} Na + 5 H ₂ O. Tafeln	—	\bar{A} Na + 5 H ₂ O (Sieveking). \bar{A} Na + 3 H ₂ O (Patarnò)
α -Sulfamid	Grosse Tafeln. Schmp. 102—103°	Blätter. Schmp. 115—116°	Blätter. Schmp. 115—116°
Ba- β -sulfonat	\bar{A}_2 Ba + 4 H ₂ O. Kurze Nadeln	—	—
β -Sulfamid	Schuppen. Schmp. 112—113°	—	Schuppen 148° (Remsen & Day)
E i g e n s c h a f t e n a c h			
	Fittig, Schäffer & König (F., S. & K.), Fittica (F.), Jacobsen (J.) u. R. Meyer & Boner (M. & B.)		
Siedepunkt	178—179° F. S. & K. 175—176° F., J.	171 — 172° J.	—
Beh. mit HNO ₃ (1.40)	Giebt Nitroderivat F.	—	Giebt Nitroderivat F.
Ba- α -sulfonat	\bar{A}_3 Ba + 3 H ₂ O. Blätter. F. S. & K., J.	\bar{A}_2 Ba + H ₂ O. Warzen von feinen Nadeln J., M. & B.	—
α -Sulfamid	Blätter. Schmp. 111—112° J.	Grosse Blätter. Schmp. 97—98° J.	Blätter. Schmp. 112° J.

Wie ein Blick auf diese Tabelle erkennen lässt, sind die älteren Angaben durchgehends unrichtig und es erregt allerdings Verwunderung, dass solche Irrthümer, wie sie hier vorkommen, anfangs begangen werden können, noch mehr aber, dass die späteren Forscher dieselben bestätigt haben. Und doch bieten diese Untersuchungen keine besonderen Schwierigkeiten dar, zum grössten Theil sind sie sogar unter die leichtesten, chemischen Arbeiten zu rechnen. Wie Jacobsen bei seiner vergleichenden Untersuchung über die beiden Reihen Cymol- und *p*-Propyltoluolderivate, welche er in seinem Aufsatz: »Ueber die Constitution der Propylgruppe im Cymol«¹⁾ beschrieben hat, die durchaus nicht unbedeutlichen Verschiedenheiten hat übersehen können, vermag ich nicht zu erklären. So beträgt z. B. die Differenz der Schmelzpunkte der Sulfamide nicht weniger als 13°. Und betreffend die Baryumsalze kann ich nicht umhin hervorzuheben, dass Jacobsen in dem normalen Propylderivat 3 Mol. = 8.75 pCt. Wasser und in dem Isopropylderivat nur ein Molekül = 3.09 pCt. findet, während die Zusammensetzung in der That gerade entgegengesetzt ist.

Indessen haben diese irrigen Angaben das ganze Cymolgebiet verwirrt und unsere Auffassung von der Constitution dieses überaus wichtigen Körpers, welcher die Muttersubstanz der vielleicht grössten Gruppe von natürlich vorkommenden organischen Stoffen ist, irre geführt. Gerade der Umstand, dass die zu Grunde liegenden Untersuchungen so wenig Schwierigkeit in der Ausführung darbieten, hat sie a priori so glaubwürdig gemacht, besonders da sie von den folgenden Forschern gänzlich bestätigt wurden, dass so langwierige und ausführliche Untersuchungen in dem fraglichen Gebiete, wie die besonders von mir ausgeführten erforderlich waren, um eine neue Revision hervorzurufen. Dieser Fall dürfte am besten illustriren können, welchen Schaden unrichtige thatsächliche Angaben der Forschung verursachen können und wie solche auf eine lange Zeit die Forschung irre führen können. Er zeigt auch, von welchem grossen Gewicht für die Wissenschaft es ist, dass jeder Forscher sich angelegen sein lässt in der Literatur vorhandene irrthümliche Angaben zu berichtigen, sobald solche entdeckt werden.

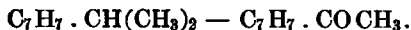
Indessen giebt die nun mitgetheilte Untersuchung eine endgültige Antwort auf die vorliegende Frage. Die Antwort lautet:

Das Cymol ist nicht *p*-Methylpropylbenzol, sondern *p*-Methylisopropylbenzol. Hiermit fällt in der That alles räthselhafte weg, das die Cymolreihe bisher umhüllt hat.

Was zunächst die Entstehung des *p*-Tolylmethylketons aus Cymol betrifft, so ist sie nunmehr sehr leicht verständlich. Die Isopropyl-

¹⁾ Diese Berichte XI, 2049.

gruppe geht bei der von der Salpetersäure bewirkten Oxydation ganz einfach in eine Acetylgruppe über, indem eine Methylgruppe weg-oxydirt wird:



Die Frage nach den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe findet auch ihre definitive, wenn auch auffallende Lösung.

Die Fälle von Umlagerung der Propylgruppe, welche man bisher als bewiesen angesehen hat, sind die folgenden:

Von Isopropyl zu Propyl.

1. Cumylchlorid giebt beim Kochen mit Zink und Chlorwasserstoffsäure Cymol¹⁾.
2. Cuminalkohol geht beim Kochen mit Zinkstoff in Cymol über²⁾.
3. Nitrocumylchlorid giebt beim Kochen mit Zink und Chlorwasserstoffsäure Cymidin, das mit Cymol und Thymol correspondirt³⁾.
4. Cuminäther giebt bei der Destillation Cuminol und Cymol⁴⁾

Von Propyl zu Isopropyl:

1. Cymol geht in dem Organismus in Cuminsäure über⁵⁾.
2. Cymol ergiebt Cuminsäure beim Schütteln mit Natronlauge und Luft⁶⁾.
3. Cymolsulfonsäure giebt bei der Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung Oxyisopropylsulfobenzoësäure⁷⁾.
- 4) Cymol geht bei der Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung in Oxyisopropylbenzoësäure über⁸⁾.
- 5) Thymol giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydrat *m*-Oxycuminsäure⁹⁾.
- 6) Carvacrol giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydrat *o*-Oxycuminsäure¹⁰⁾.

¹⁾ Paternò und Spica, Jahresbericht 1879, 369.

²⁾ Kraut, Ann. Chem. Pharm. 192, 225; Jacobsen, diese Berichte XII, 434.

³⁾ Widman, diese Berichte XV, 166 und XIX, 245.

⁴⁾ Fileti, Gazz. chim. ital. XIV, 503.

⁵⁾ Nencki und Ziegler, diese Berichte V, 749; v. Gerichten XI, 369; Jacobsen XII, 512.

⁶⁾ Nencki XIV, 1144.

⁷⁾ R. Meyer und H. Boner, XIV, 1136, 2391; Ann. Chem. Pharm. 220, 6.

⁸⁾ Widman und Bladin, diese Berichte XIX, 583.

⁹⁾ Barth XI, 1571, Widman XIX, 252.

¹⁰⁾ Jacobsen XI, 1061, Widman l. c.

7) Cymol giebt bei der Einwirkung des Chlors Cumylchlorid, das mit Cuminol und Cuminsäure correspondirt¹⁾.

8) Chloreymol und Bromcymol aus Thymol geht bei der Oxydation in Chlor- und Bromcuminsäure über²⁾.

9) Kaliumthymylsulfat giebt bei der Oxydation mit Chamäleon *m*-Oxycuminsäure³⁾.

10) Kaliumcarvacrylsulfat giebt bei derselben Behandlung *p*-Oxyisopropylsalicylsäure³⁾.

11) Nitrocymol geht bei derselben Behandlung in *o*-Nitrooxyisopropylbenzoësäure über⁴⁾.

12) β -Cymolsulfamid giebt bei der Oxydation mit Chromsäure Sulfamincuminsäure⁵⁾.

Wie hieraus ersichtlich ist, ist man hierbei von der Voraussetzung ausgegangen, dass Cymol, Thymol und Carvacrol normales Propyl enthält. Das Dasein von Umlagerungen überhaupt hängt somit von der Propylgruppe dieser Körper ab. Hinsichtlich des Cymols ist es nun nachgewiesen worden, dass es ein Isopropylderivat ist. Was aber Thymol und Carvacrol betrifft, so stützt sich der Beweis, dass sie Propyl enthalten, auf die Constitution des Cymols und auch diese mussten nunmehr als Isopropylderivate aufgefasst werden. Alle in obiger Zusammenstellung erwähnten Körper sind somit Isopropylderivate und eine Umlagerung kommt in keinem von allen diesen Fällen vor.

Indessen weiss man in der That nicht, wie sich das wirkliche, normale *p*-Propyltoluol bei der Oxydation verhält. Da dies für die vorliegende Frage von einem gewissen Interesse ist, habe ich das oben beschriebene, synthetisch dargestellte *p*-Methylpropylbenzol der Oxydation mit Chamäleon in stark alkalischer Lösung unterworfen in ganz derselben Weise, wie ich vorher das Cymol oxydirt habe, in welchem Falle, wie bekannt, die Oxyisopropylbenzoësäure neben einer sehr kleinen Menge Terephtalsäure gebildet wurde. Ich erhielt dabei ausschliesslich Terephtalsäure und keine Spur von der bei 155—156° schmelzenden Oxypropylbenzoësäure.

Man kann also als bewiesen ansehen, nicht nur dass das, was man bisher für Umlagerung der Propylgruppe innerhalb der Cymol- und Cuminreihe gehalten hat, nicht solche ist, sondern auch, dass derartige Umlagerungen überhaupt nicht existiren.

1) Erréra, Gazz. chim. ital. XIV, 278.

2) Fileti und Crosa, l. c. XVI, 287.

3) Heymann und Königs, diese Berichte XIX, 3304.

4) Widman und Söderbaum XXI, 2126.

5) Widman XXII, 2274.

Schliesslich will ich bemerken, dass die obige Untersuchung das Resultat bestätigt, zu welchem Wallach¹⁾ unlängst bei seinen schönen Untersuchungen über das Cineol hinsichtlich der Structur der Propylgruppe gelangt ist. In der That hat man nunmehr keinen Grund zu bezweifeln, dass alle in der Natur vorkommenden Terpene und Campherarten, wie dies für die Harzessenz schon früher von Kelbe nachgewiesen ist, Isopropylderivate sind.

81. Oskar Widman: Ueber Aethylpropylbenzole.

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte befindet sich ein Aufsatz von Paul von der Becke²⁾, welcher mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Der Verfasser hat das Aethylbenzol bei gewöhnlicher Temperatur mit normalem Propylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid behandelt. »Nach vielem Fractioniren« bekam er dabei folgende Fractionen:

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

Dem, der irgend eine Erfahrung auf diesem Gebiete besitzt, erhellt es, dass hierbei auch nicht annäherungsweise reine Kohlenwasserstoffe erhalten worden sind und dass ihre weitere Untersuchung mit grosser Unsicherheit behaftet sein wird, indem es auf einen Zufall ankommen muss, wenn es gelingt, aus irgend einer von diesen Fractionen ein wirklich reines chemisches Individuum zu bekommen.

Der Inhalt der vorstehenden Abhandlung: »Ueber die Constitution des Cymols« erweist am besten, welche grosse Sorgfalt auf Untersuchungen dieser Art verwendet werden muss und wie leicht auch erfahrene Forscher ganz unrichtige Ergebnisse erhalten können. In welchem Grade nun Becke Sorgfalt auf die fragliche Arbeit verwendet hat, darüber ist es schwierig zu urtheilen; dass es ihm aber nicht gelungen ist, zu reinen Verbindungen zu gelangen, davon enthält der Aufsatz selbst deutliche, innere Kriterien.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 319 (1890).

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3191.