

#### 401. G. Schultz: Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers. VI. Isopropyl-benzol (Cumol).

(Mitarbeitet von A. Székely.)

[Aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule, München.]

(Eingegangen am 12. August 1910.)

Wie in früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> gezeigt wurde, kommen im Rohcumol des Steinkohlenteers, außer Pseudocumol und Mesitylen, noch die 3 Äthyltoluole und *n*-Propylbenzol vor. Damit ist die Annahme von J. Moschner<sup>2)</sup> bestätigt, daß das Rohcumol noch andere, bis jetzt nicht daraus gewonnene Kohlenwasserstoffe enthält.

Die vorliegende Mitteilung betrifft die Entdeckung des seit langem im Steinkohlenteer gesuchten, aber bisher noch nicht aufgefundenen Isopropyl-benzols (Cumols).

Dieser Kohlenwasserstoff hat von allen Isomeren der Formel  $C_9H_{12}$  den niedrigsten Siedepunkt (152.5—153.5°). Analog wie das *n*-Propylbenzol als Begleiter des Pseudocumols bei der Isolierung des letzteren aus Rohcumol in der rohen Pseudocumol-sulfosäure auftritt, so erscheint das Isopropylbenzol als Begleiter des Mesitylens in der rohen Mesitylen-sulfosäure.

Aus der letzteren ist es dann auch von uns gewonnen worden. Die Abscheidung des *n*-Propylbenzols aus der rohen Pseudocumol-sulfosäure gelang noch verhältnismäßig einfach, weil man es mit festen Körpern zu tun hatte, welche man durch fraktionierte Krystallisation trennen kann. Die rohe Mesitylen-sulfosäure ist jedoch eine dicke, braune Flüssigkeit, zu deren Zerlegung ein anderer Weg eingeschlagen werden mußte.

Zu diesem Zwecke wurde sie zunächst mit überhitztem Wasserdampf gespalten und der so erhaltene Kohlenwasserstoff durch wiederholtes Fraktionieren verarbeitet:

Dabei wurden 3 Hauptfraktionen erhalten:

Ca. 30% der Gesamtmenge siedeten bis 161°, weitere 30% von 165—175°. Die zwischen diesen Destillaten liegende Fraktion bestand im wesentlichen aus Mesitylen.

Außerdem wurden bei dieser Fraktionierung noch etwas Naphthalin und bis 300° siedende braune Öle erhalten.

Hier haben wir es mit den von 150—161° siedenden Teilen zu tun. In diesen wurde das Isopropyl-benzol nachgewiesen. Dieser Nachweis geschah sowohl durch Überführung des Kohlenwasserstoffes

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 3613 [1909] und **42**, 3717 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 1259 [1901].

in das flüssige Mononitroprodukt, welches durch Reduktion in das Amin und weitergehend in Oxalat und Acetylverbindung übergeführt wurde, als auch durch Oxydation des Mononitrokörpers zu *p*-Nitrobenzoesäure.

Außerdem wurde aus der von 150—155° siedenden Fraktion das Sulfamid des Isopropylbenzols hergestellt.

### 1. Nitrierung der Kohlenwasserstoffe.

Die einzelnen Fraktionen wurden mit einer von E. Nölting und S. Forel<sup>1)</sup> für *o*-Xylol angegebenen Nitriersäure unter stetem, raschem Rühren und Kühlen unter 0° in Mononitroprodukte übergeführt.

Die mit Wasserdampf leichter flüchtigen Anteile der öligen Mononitroprodukte wurden bei 32—30 mm Druck im Vakuum destilliert, wobei sie in drei Fraktionen, einen Vorlauf bis 145°, eine Hauptfraktion bis 150°, und in einen über 150° siedenden Nachlauf geteilt wurden. Sämtliche zwischen 145° und 150° siedenden Fraktionen wurden vereinigt und einer nochmaligen Destillation im Vakuum unterworfen. Der größte Teil der Öle siedete bei 16—15 mm Druck zwischen 130—133°, und bei gewöhnlichem Druck zwischen 240° und 245°.

0.3278 g Sbst.: 25 ccm N (21°, 719 mm).

$C_9H_{11}NO_2$ . Ber. N 8.48. Gef. N 8.20.

Mit diesem Mononitrokörper wurden die nachfolgenden Versuche ausgeführt:

#### Reduktion des Mononitrokörpers.

Das Öl wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert, das Amin mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Die Base bildet ein hellgelbes Öl, welches sich am Licht rasch dunkel färbt, aromatisch-basischen Geruch besitzt und bei 223—230° siedet. Sie wurde in drei Fraktionen a) bis 225°, b) bis 228°, c) bis 230° geteilt.

#### Oxalat aus Fraktion a.

Die Base wurde mit einer kalt gesättigten Lösung der berechneten Menge Oxalsäure in das Oxalat übergeführt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren dieses aus kochendem Wasser gelang es, eine Fraktion zu erhalten, deren Schmelzpunkt (159°) mit dem des Oxalats des *p*-Cumidins übereinstimmt<sup>2)</sup>. Es bildete weiße, rhombische Krystalle, die unter Zersetzung schmolzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2670 [1885].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 111 [1883] und 21, 1158 [1888].

Aus der Mutterlauge wurde ein leichter löslicher Anteil erhalten, welcher dem Oxalat des *o*-Cumidins<sup>1)</sup> entspricht; es krystallisierte in glänzenden Prismen, die ihren Schmelzpunkt bei 172° hatten.

#### Acetylverbindung aus Fraktion a.

Obige Base wurde mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat übergeführt. Bei der fraktionierten Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurden 3 Fraktionen erhalten. Ein schwer löslicher, in breiten Prismen krystallisierter Anteil, der in feinen Nadeln sublimierte, bei 216–217° schmolz und demnach das Acetylmecidin sein mag, ein leichter löslicher, bei 156–162° schmelzender und zuletzt ein sehr leicht löslicher Anteil, der nochmals umkrystallisiert in büschelförmig gruppierten Krystallnadeln vom Schmp. 102° krystallisierte und daher als Acetyl-*p*-cumidin<sup>2)</sup> bezeichnet werden kann. Dieselben Krystalle wurden auch aus der abgespaltenen Base des obigen Oxalats erhalten, und zwar wurde zu diesem Zwecke das dem *p*-Amino-isopropyl-benzol entsprechende Oxalat durch Kochen mit Natronlauge zerlegt, das frei gewordene Amin mit Wasserdampf übergetrieben und dem wäßrigen Destillat durch Äther entzogen.

Eine Stickstoffbestimmung der Acetylverbindung gab folgende Zahlen:  
0.1356 g Sbst.: 9.8 ccm N (16°, 706 mm).

$C_{11}H_{15}NO$ . Ber. N 7.90. Gef. N 7.77.

#### Oxydation des Mononitrokörpers.

Nachdem wiederholte Versuche mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat zu keinem Resultat führten, da dabei der Mononitrokörper vollständig verbrannte, wurde als Oxydationsmittel Salpetersäure angewendet. Im Anfang wirkte das durch Siedeverzug plötzlich stürmisch eintretende Sieden störend, doch die Anwendung eines Siederöhrchens hat diesen Übelstand beseitigt. 1 Gewichtsteil des Öles wurde am Rückflußkühler mit einem Gemisch von 3 Gewichtsteilen konzentrierter Salpetersäure von 1.48 spez. Gewicht und 4.5 Teilen Wasser erhitzt. Nach 6-tägigem Erhitzen war der größte Teil des Öles in ein weißes, schwer lösliches Produkt verwandelt. Letzteres enthielt, neben in verdünntem Alkohol leichter löslichen Säuren, die bei 236–238° schmelzende *p*-Nitro-benzoesäure.

0.1242 g Sbst.: 9.3 ccm N (16°, 722 mm).

$C_7H_5NO_4$ . Ber. N 8.38. Gef. N 8.24.

#### Trinitroverbindungen.

Wird das oben beschriebene Mononitroprodukt weiter nitriert, so erhält man ein Gemenge von festen und öligen Trinitrokörpern.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1162 [1888].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1159 [1888].

Der feste Teil bestand neben dem in Alkohol schwer löslichen Trinitromeitylen wesentlich aus einem in Alkohol leicht löslichen Gemenge von feinen Nadeln und blättrigen Krystallen, welche sich durch fraktionierte Krystallisation nicht weiter trennen ließen und einen Schmelzpunkt von 80—90° zeigten.

Eine Stickstoffbestimmung zeigte, daß man es mit einem Trinitrokörper von der Formel  $C_9H_9(NO_2)_3$  zu tun hat.

0.0996 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 719 mm).

$C_9H_9(NO_2)_3$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.79.

Daneben bildete sich in verhältnismäßig großer Menge ein öliges Trinitroprodukt, welches sich durch weiteres Nitrieren nicht in einen festen Körper überführen ließ.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1698 g Sbst.: 24.6 ccm N (18°, 710 mm).

$C_9H_9(NO_2)_3$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.12.

## 2. Sulfamide der Kohlenwasserstoffe (Fraktion 150—155°).

10 g Kohlenwasserstoff wurden mit einem Gemische von 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 g rauchender Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Gemisch mäßig erwärmte, und unter öfterem Umschütteln des Reaktionsgemisches 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde dabei die ganze Menge des Kohlenwasserstoffes sulfuriert. Zu der schwefelsauren Lösung wurden 5 ccm Wasser gesetzt. Nach 4 Tagen trennte sich der Kolbeninhalt in 2 Schichten, in eine fast ungefärbte untere Schicht, die aus verdünnter Schwefelsäure bestand, und in eine schwarzbraune obere Schicht, welche die Sulfoäure war.

Die Bariumsalze der letzteren wurden in einen leichter und einen schwerer löslichen Anteil getrennt. Aus beiden Anteilen wurde das Bariumsalz in das Natriumsalz verwandelt. Aus den getrockneten Natriumsalzen wurden ölige Sulfochloride und aus diesen die Sulfamide dargestellt. Das aus dem leichter löslichen Salz erhaltene Sulfamid lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol leicht lösliche, glänzende kleine Nadeln vom Schmp. 96—98°, die demnach dem *o*-Isopropylbenzol-sulfamid<sup>1)</sup> entsprechen.

0.1228 g Sbst.: 8.3 ccm N (21°, 718 mm).

$C_9H_{11}SO_2NH_2$ . Ber. N 7.03. Gef. N 7.23.

Das schwerer lösliche Salz gab ein Gemenge von Sulfamiden vom Schmp. 132—141°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1241 [1885]; 23, 3195 [1890].

Daß keine bedeutende Menge der *para*-Verbindung erhalten wurde, ist durch die Annahme von Claus und Tonn<sup>1)</sup> zu erklären, daß die anfangs gebildete *para*-Säure in die *ortho*-Säure umgewandelt wird.

München, im August 1910.

**402. Emil Fischer und Hans Fischer:  
Über einige Derivate des Milchzuckers und der Maltose und  
über zwei neue Glucoside.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. August 1910.)

Durch Zersetzung der  $\beta$ -Acetobromglucose mit Silbercarbonat bei Gegenwart von wenig Wasser entsteht neben Tetraacetylglucose das Acetylderivat eines Disaccharides vom Typus der Trehalose, das deshalb Isotrehalose genannt wurde<sup>2)</sup>. Durch Übertragung dieser Reaktion auf die Acetohalogenverbindungen der Maltose und ihrer Verwandten durfte man hoffen, künstliche Tetrasaccharide zu gewinnen. Wir haben die Reaktion beim Milchzucker genauer studiert und durch Einwirkung von Silbercarbonat auf Acetobromlactose in trockner Chloroformlösung ein Produkt erhalten, das nach der Analyse wohl das Tetradekaacetyl-Derivat eines Tetrasaccharids sein könnte. Durch Barythydrat läßt es sich auch zu einem Zucker verseifen, aber dieser hat nicht die Eigenschaften eines einheitlichen Körpers, denn er reduziert noch etwas die Fehlingsche Lösung und liefert auch mit Phenylhydrazin wenig Phenyllactosazon. Aus dem Reduktionsvermögen und der Menge des Osazones kann man den Schluß ziehen, daß ungefähr 25 % des Zuckers aus Milchzucker oder einem leicht in Milchzucker übergehenden Körper besteht. Der übrige Teil des Präparates dürfte ein hochmolekulares, nicht reduzierendes Kohlenhydrat, wahrscheinlich ein Tetrasaccharid vom Typus der Trehalose, sein. Wir haben aber keinen Weg gefunden, es in reinem Zustand zu isolieren, und wir übergeben unsere leider unvollendeten Versuche nur deshalb der Öffentlichkeit, weil wir nicht wissen, ob es uns noch möglich ist, sie zu einem befriedigendem Abschluß zu bringen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1239 [1885].

<sup>2)</sup> E. Fischer und K. Delbrück, diese Berichte 42, 2776 [1909].