

Der zweite, bei 76° schmelzende, in Methylalkohol leichter lösliche Dimethylester, lieferte dieselbe α -Cumidinsäure, wie der oben beschriebene synthetisch erhaltene. Die Salze wurden durchaus übereinstimmend gefunden. Um die Identität ganz ausser Frage zu stellen, spaltete ich auch hier durch Destillation des Baryumsalzes mit Kalk das Xylol ab. Dieses Xylol blieb selbst bei -20° flüssig. Sein Trinitroderivat schmolz bei 178°. Es war demnach Metaxylol.

Die durch Oxydation des Durols entstehende »Cumidinsäure« ist also ein Gemenge der beiden Säuren $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot CO_2H \cdot \overset{6}{CO_2H}$ und $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{5}{CO_2H}$. Die dritte mögliche Dicarbonsäure, eine dimethylirte Orthophtalsäure, habe ich nicht beobachtet.

529. Oscar Jacobsen: Beitrag zur Kenntniss der zwischen 170 und 200° siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

In der Hoffnung, das von K. Schulze¹⁾ beobachtete Vorkommen von Durol im Theeröl bestätigen und eventuell das Durol aus diesem Material praktisch gewinnen zu können, habe ich grössere Mengen der durch mehrfach wiederholte, fabrikmässige Destillation gewonnenen Theerölfraction 170—200° auf ihre Gemengtheile untersucht. Soweit diese Untersuchung Gegenstand meiner heutigen Mittheilung ist, beschränkt sie sich auf denjenigen Hauptantheil dieser Fraction, welcher beim Behandeln derselben mit heisser, gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst und durch Destillation im Dampfstrom wieder abgeschieden war.

Von dem so gewonnenen, angeblich zwischen 170—200° siedenden Kohlenwasserstoffgemenge stand mir ungefähr 1 kg zur Verfügung. Das Gemenge war frei von Thiophenderivaten.

Schulze hebt hervor, dass die Rohfraction 170—210° im Theeröl durchaus nicht eine untergeordnete Rolle spiele, sondern, entgegen den Beobachtungen von Fittig, bei einem Durchschnittstheer immerhin der Benzolmenge gleich sein möge. Ich war daher einigermassen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3032.

enttäuscht, als bei der genauen Fractionirung meines Materials die Hauptmenge sich sehr bald in Naphtalin und etwas Mesitylen enthaltendes Pseudomol scheiden liess. Mit einem ungewöhnlichen Aufwand von Geduld gelang es mir schliesslich, etwa $\frac{1}{8}$ vom Ganzen in die Siedepunktsgrenzen $172-180^0$ einzuschränken. Die letzten, ganz untergeordneten Nebenfractionen $180-190^0$ und $190-200^0$ liessen sich bei der Einzelverarbeitung vollständig in fast reines Naphtalin und in unter 185^0 siedende Antheile zerlegen. Auch die Ueberführung der letzten Zwischenfractionen in Sulfamide u. s. w. führte zu keinem anderen Resultat. Tetramethylbenzole waren also in meinem, wie gesagt schon in gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst gewesenen Kohlenwasserstoffgemenge nicht vorhanden.

Das bei $172-180^0$ siedende Gemenge löste ich nun in warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure, brachte die Sulfonsäuren durch Wasserzusatz zum Krystallisiren und führte sie in Baryumsalze, Natriumsalze und schliesslich in ihre Amide über, indem ich bei jeder dieser Zwischenstufen zunächst eine weitere Trennung der Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Krystallisation zu erreichen suchte.

Das Endergebniss dieser Operationen war das folgende:

Ich isolirte zwei Sulfamide in völlig reinem Zustande.

Das erste derselben (A), welches in Alkohol am wenigsten löslich war, gewann ich vorwiegend aus dem schwerst löslichen Theil der sulfonsauren Baryumsalze. Es schmolz scharf bei 195^0 .

Das zweite Sulfamid (B), wie das erste ausgezeichnet gut krystallisirend, schmolz ebenso scharf bei 181^0 .

Ausser diesen glaubte ich ein bei $157-159^0$ schmelzendes Sulfamid (C) zu beobachten, dessen Kohlenwasserstoff bei $171-173$ zu siedeln schien¹⁾.

In der letzten alkoholischen Mutterlauge endlich blieb ein schon unter siedendem Wasser schmelzendes Sulfamid (D) gelöst. Einen Theil desselben konnte ich durch oft wiederholtes Krystallisiren aus verdünntem Weingeist auf den nahezu constanten Schmelzpunkt 122 bis 123^0 bringen, doch schmolz ein erheblicher Rest schon zwischen 115 und 120^0 , und die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung gestatteten, bei den mir zu Gebote stehenden Mengen keine weitere Reinigung.

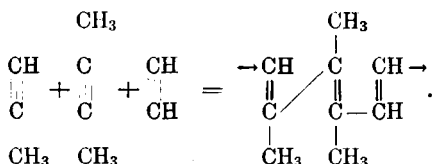
¹⁾ Alle Siedepunktsbestimmungen sind bei ganz in Dampf befindlicher Quecksilbersäule und bei einem zwischen 758 und 763 mm liegenden Barometerstand ausgeführt. — Die Schmelzpunkte wurden bei so weit eintauchendem Thermometer bestimmt, dass die angebrachte Correctur nie über 1 bis 1.5^0 betrug.

Sulfamid A. Der aus dieser bei 195° schmelzenden Verbindung gewonnene Kohlenwasserstoff erwies sich als Hemellithol¹⁾ (siehe die nächstfolgende Mittheilung).

Das Sulfamid B krystallisirte aus heissem Alkohol sehr schön in grossen, derben, glasglänzenden Prismen, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Schmelzpunkt 181°. Der daraus abgespaltene Kohlenwasserstoff siedete bei 169.5°. Er erwies sich als völlig reines Pseudocumol, gab z. B. bei der Oxydation an einbasischen Säuren nur Xylylsäure und Paraxylsäure.

Der Siedepunkt des Pseudocumols ist bisher meistens zu 166 bis 167° angegeben. Nur Warren²⁾ fand das »Isocumol« bei 169.8° siedend. Den Schmelzpunkt des Pseudocumolsulfamids gab ich ursprünglich zu 175—176° an³⁾. Um den scheinbaren Widerspruch zu heben, spaltete ich aus einem bei 176° schmelzenden Pseudocumolsulfamid den Kohlenwasserstoff ab, führte ihn in die Sulfonsäure und

¹⁾ Ich habe früher (Diese Berichte X, 853) eine Vermuthung geäussert, nach welcher die Benzole des Theeröls sich durch Condensation von Acetylen und Allylen bilden sollten. Die Bildung aus Acetylen darf man wenigstens für einen Theil des Benzols selber als selbstverständlich bezeichnen. Mein Deutungsversuch, welcher die analoge Entstehung der homologen, methyilirten Benzole aus Acetylen und Allylen annahm, erklärte das Vorkommen der damals im Theeröl gefundenen Benzole und das Nichtvorkommen der bis dahin vergeblich darin gesuchten. Einer späteren Vervollständigung unserer Kenntniss der Theerbenzole sollte jener Deutungsversuch sich natürlich nicht in den Weg stellen. Das Auftreten des Hemellithols zeigs jetzt, dass nicht alle im Theeröl enthaltenen Benzole allein aus Acetylen und Allylen entstanden sein können, sondern dass man wenigstens noch die Betheiligung höherer Acetylene anzunehmen genöthigt ist. Wer meine Hypothese weder zu einfach, noch zu complicirt findet (vergl. Diese Berichte XVIII, 3032), kann mein früher gegebenes Schema für das Hemellithol durch das folgende ergänzen:



Dass ich bei meinen vielfachen früheren Versuchen, das dritte Trimethylbenzol im Theeröl aufzufinden, stets negative Resultate erhielt, ist nicht etwa ein Beweis dafür, dass dasselbe in manchen Theerölen ganz fehle, sondern der Misserfolg erklärt sich nachträglich durch den unerwartet hohen Siedepunkt des Hemellithols (175—175.5°), da mein Material stets möglichst vollständig auf den Siedepunkt 160—170° gebracht war und hierdurch die ohnehin sehr geringe Menge des Hemellithols auf ein Minimum reducirt werden musste.

²⁾ Jahresber. 1865, 514.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 185.

deren Baryumsalz über, welche beide durch Umkrystallisiren gereinigt wurden, und stellte nun wieder das Sulfamid her. Dasselbe schmolz in der That bei 181° und lieferte ein ganz constant bei 169.5° siedendes Pseudocumol¹⁾.

Das Sulfamid C, welches aus Alkohol in wohlausgebildeten, kleinen, derben Prismen erhalten wurde und bei $157-159^{\circ}$ ziemlich constant zu schmelzen schien, war in Wirklichkeit ein Gemenge. Durch Ueberführen der daraus abgesprengten Kohlenwasserstoffe in Sulfonsäuren, fractionirte Krystallisation der Baryumsalze und Wiederherstellung der Sulfamide, vermochte ich erhebliche Mengen Hemellithol neben Pseudocumol darin nachzuweisen. Ausserdem musste übrigens noch ein anderer Kohlenwasserstoff in geringer Menge zugegen sein, denn bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstand neben den höherschmelzenden, einbasischen Säuren auch eine solche, welche bei $110-111^{\circ}$ schmolz (Metatoluylsäure?), und eine noch niedriger (bei etwa $90-92^{\circ}$) schmelzende.

Das Sulfamid D wurde durch häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist grösstentheils auf den Schmelzpunkt $122-123^{\circ}$ gebracht. Die so gereinigte Verbindung ist schon in kaltem Alkohol sehr leicht, in heissem äusserst leicht löslich. Beim Erkalten der warm gesättigten, alkoholischen Lösung scheidet sie sich als eine zusammenhängende Masse wohlausgebildeter, derber, glasglänzender Prismen ab, aus heissem, sehr verdünntem Weingeist in langen, feinen Nadeln. Das Sulfamid schmilzt auch schon unter siedendem Wasser, von welchem es dabei in erheblicher Menge gelöst wird, während es in kaltem Wasser fast unlöslich ist.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° lieferte dies Sulfamid einen gleich dem Hemellithol bei $175-175.5^{\circ}$ siedenden, bei -15° nicht erstarrenden Kohlenwasserstoff, dessen Analyse zu der Formel $C_{10}H_{14}$ führte.

In der Kälte bei Gegenwart von Jod mit überschüssigem Brom behandelt, gab dieser Kohlenwasserstoff ein bei 212° schmelzendes Tetrabromderivat, $C_{10}H_{10}Br_4$. Dieses ist in siedendem Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus als eine weiche, voluminöse, aus langen, feinen Nadeln bestehende Masse.

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs erhielt ich eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Säure, welche aus warmem Weingeist in schönen, flachen Nadeln krystallisirte und bei $119-121^{\circ}$ schmolz. In geringer Menge war ausserdem eine anscheinend schon bei 90 bis 92° schmelzende Säure entstanden. Die bei $119-121^{\circ}$ schmelzende war nicht Benzoësäure. Durch Kaliumpermanganat wurde sie glatt zu Isophthalsäure oxydirt.

¹⁾ Mesitylen siedete an demselben Thermometer bei 163° .

Leider bin ich nicht in der Lage, mir das für eine eingehendere Untersuchung des Sulfamids D erforderliche Rohmaterial verschaffen zu können. Durch die erwähnten Resultate halte ich es aber für erwiesen, dass im Steinkohlentheer neben den methylirten Benzolen in geringer Menge auch Benzole mit längeren Seitenketten vorkommen.

530. Oscar Jacobsen: Ueber Aethylxylole.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

Da ich es bei Beginn der im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchung nicht für unwahrscheinlich hielt, dass unter den zwischen 170 und 200° siedenden Theerbenzolen sich Dimethyläthylbenzole vorfinden würden, habe ich für den Zweck einer Vergleichung diejenigen dieser Kohlenwasserstoffe dargestellt, welche sich aus den gewöhnlichen Monobromderivaten der drei Xylole durch die Fittig'sche Synthese gewinnen lassen. Ihre Untersuchung, welche übrigens im hiesigen Laboratorium fortgesetzt wird, konnte sich für den diesmaligen Zweck wesentlich auf die Darstellung ihrer Sulfamide beschränken.

Wie die vorige Mittheilung zeigt, hat die Vergleichung der letzteren mit den aus Theeröl gewonnenen Sulfamiden nicht zur Nachweisung von Dimethyläthylbenzolen im Theeröl geführt.

1. Aethylmetaxylol, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot C_2H_5$, siedet zwischen 184 und 186°. Es erstarrt nicht bei -15° .

Von warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure wird es leicht gelöst. Wenig Wasser scheidet aus dieser Lösung die entstandene Sulfonsäure als anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse ab.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$, scheidet sich beim Verdampfen in krystallinischen Krusten ab. Beim Erkalten seiner heiss gesättigten Lösung krystallisirt es gut in kleinen, rhombischen Blättchen. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_{13} \cdot SO_3Na + 2H_2O$, ist selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Die warm gesättigte Lösung erstarrt zu einer Krystallmasse, die aus mikroskopischen, langen, flachen Prismen besteht.