

Mylius und Funk für die beiden anderen Hydrate gegebenen Curven eingetragen (für das Tetrahydrat nur bis  $40^{\circ}$ ). Wenngleich sich die Curven des Hexahydrats und Tetrahydrats in ihrem Verlauf nur wenig unterscheiden, so sieht man doch, dass sie sich zwischen  $26^{\circ}$  und  $27^{\circ}$  schneiden, wodurch der oben gefundene Uebergangspunkt bestätigt wird. Etwas schärfer tritt die Wendung der Curve nach meinen drei Löslichkeitsbestimmungen am Tetrahydrat hervor, jedoch will ich diesen vereinzelter Bestimmungen keinen besonderen Werth beimessen und habe sie deshalb aus der Tafel weggelassen.

Wenn also Mylius und Funk sagen (a. a. O. S. 452): »bei dem Chromat wird der Uebergang (aus dem Dekahydrat) in das Anhydrid durch das intermediäre Hydrat  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  vermittelt, welches von  $20-65^{\circ}$  stabil ist«, so muss dies nunmehr dahin erweitert werden, dass sich zwischen das Dekahydrat und Tetrahydrat noch das nur innerhalb weniger Grade stabile Hexahydrat einschleibt.

### 301. H. Sprinkmeyer: Ueber das *o*-Isopropyltoluol<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der K. Akademie zu Münster i. W.]

(Eingegangen am 30. Mai 1901.)

Bis zum Jahre 1880 waren von den sechs theoretisch möglichen Propyltoluolen erst zwei bekannt, nämlich das *p*-Normalpropyl- und das *p*-Isopropyl-Toluol. 1880 erhielt alsdann Ad. Claus<sup>2)</sup> aus *o*- und *m*-Bromtoluol und normalem Propyljodid mittels der Fittig'schen Reaction zwei weitere Propyltoluole, das *o*- und *m*-Normalpropyltoluol, sodass nur noch zwei unbekannt blieben. Eins von diesen, das *m*-Isopropyltoluol, fand Kelbe<sup>3)</sup> unter den Producten der trocknen Destillation des Colophoniums auf, fast zu derselben Zeit, als Claus die beiden normalen Kohlenwasserstoffe darstellte. Auch ist es Kelbe gelungen, diesen Kohlenwasserstoff synthetisch nach der sogenannten »Reaction von Friedel und Crafts« darzustellen. Es blieb somit von den sechs Isomeren nur noch das *o*-Isopropyltoluol unbekannt. Von Interesse schien es deshalb zu sein, festzustellen, ob nicht auch dieser Kohlenwasserstoff synthetisch dargestellt werden könnte. Schon im Jahre 1880 hat Claus, wie er selbst berichtet<sup>4)</sup>, die Vorarbeiten für die Darstellung dieses Körpers in Angriff genommen; doch sind bis heute keine weiteren Angaben darüber

<sup>1)</sup> Ausführlich: Inauguraldissertation, Münster i. W., 1901.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 896 [1880].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 210, 1 [1881].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 13, 896 [1880].

erschienen. Aus Anlass einer von der hiesigen philosophischen Facultät gestellten Preisfrage habe ich die Darstellung des *o*-Isopropyltoluols unternommen.

Zunächst wurde zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs die analoge Synthese angewandt, mittelst welcher Claus und Widmann die normalen Propyltoluole erhalten hatten. Ich liess Natrium auf ein Gemenge von *o*-Bromtoluol und Isopropyljodid einwirken.

Doch die Versuche, die nach dieser Richtung hin angestellt wurden, waren sämtlich erfolglos, da die Hauptmasse des gebildeten Productes oberhalb 250° siedete, und die unter 200° siedenden Antheile sämtlich halogenhaltig waren und auch noch unverändertes Bromtoluol enthielten.

Nach dem vergeblichen Versuche, Isopropyl in Toluol einzuführen, wurde der umgekehrte Weg, die Einführung von Methyl in Cumol, eingeschlagen. Ich liess Natrium auf *o*-Bromcumol und Methyljodid einwirken.

#### Darstellung des *o*-Bromcumols.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des *o*-Bromcumols diene käufliches Cuminol. Durch Oxydation desselben mittelst Kaliumpermanganat wurde Cuminsäure erhalten. Im Weiteren bin ich den Angaben von Fileti<sup>1)</sup> gefolgt. Die Cuminsäure wurde mit rauchender Salpetersäure behandelt; es entsand Nitrocuminsäure, deren Nitrogruppe in Metastellung zur Carboxylgruppe steht. Durch Reduction der Nitrosäure wurde Amidocuminsäure und durch trockne Destillation des Baryumsalzes der Letzteren mit Aetzbaryt *o*-Cumidin erhalten. Durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom erhielt ich schliesslich *o*-Bromcumol.

#### Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von *o*-Bromcumol und Methyljodid.

In ätherischer Lösung fand keine Einwirkung von Natrium auf die oben genannten Körper statt; auch bei Anwendung von Benzol war die Reaction nur sehr schwach. Am besten verlief sie ohne Verdünnungsmittel bei höherer Temperatur. Ich erhielt auf diese Weise einen bei 157° siedenden Kohlenwasserstoff<sup>2)</sup>, welcher der Formel  $C_{10}H_{14}$  entsprach.

0.0964 g Sbst.: 0.3156 g  $CO_2$ , 0.0929 g  $H_2O$ .

$C_8H_4(C_2H_5)CH_3$ . Ber. C 89.55, H 10.45.

Gef. » 89.28, » 10.70.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 11, 12; 13, 379.

<sup>2)</sup> Das zur Bestimmung des Siedepunktes angewandte Thermometer zeigte beim Barometerstand 757 mm: den Siedepunkt des Wassers mit 100.5°, den Siedepunkt des Naphtalins mit 218.3° an.

Das *o*-Isopropyltoluol ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit vom spec. Gew.  $d_{18}^{20} = 0.8582$ . Der Brechungsindex, mit einem Abbe'schen Refractometer bestimmt, ist  $n_D^{20} = 1.495$ .

#### Oxydationsproducte des *o*-Isopropyltoluols.

Zunächst wurde der neue Kohlenwasserstoff einer Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, indem 1 g *o*-Isopropyltoluol bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit 105 ccm einer 3-procentigen Permanganatlösung versetzt wurde. Hierdurch wurden neben reichlichen Mengen von Oxalsäure geringe Mengen eines Körpers erhalten, der allem Anschein nach nichts anderes als Dimethylphtalid,

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} O$ , das Lacton der *o*-Oxyisopropylbenzoesäure, war.

Versetzte man nämlich die von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirte Lösung mit Salzsäure, so wurde ein aus kleinen Oeltröpfchen bestehender Niederschlag erhalten, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Durch die Güte des Hrn. Geheimraths Professor Dr. Wislicenus war ich in den Stand gesetzt, diese Substanz mit einem Präparat des von Kothe<sup>1)</sup> im Leipziger Laboratorium dargestellten Dimethylphtalids zu vergleichen, und konnte gleiches Verhalten Beider gegen Alkali und Kohlensäure beobachten. Der Schmelzpunkt meiner Substanz lag allerdings nicht unerheblich tiefer, nämlich bei ungefähr 60°, während das Dimethylphtalid bei 67—68° schmilzt. Diese Abweichung kann vielleicht auf eine Beimischung von Phtalsäure zurückgeführt werden, an deren Abscheidung bei der geringen Substanzmenge, die mir zur Verfügung stand, nicht zu denken war. Dagegen wurden beide Substanzen aus wässriger Lösung in gleich gestalteten, kleinen, rhombischen Täfelchen von etwa 80° Kantenwinkel erhalten. Der Nachweis des Dimethylphtalids ist daher zwar nicht als mit voller Sicherheit geführt, aber doch als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen.

#### Sulfosäuren des *o*-Isopropyltoluols.

Mit rauchender Schwefelsäure auf 50° erwärmt, löste sich das *o*-Isopropyltoluol leicht in dieser auf.

Die Theorie lässt 4 isomere Sulfosäuren erwarten; mit Sicherheit habe ich zwei nachweisen können, und zwar dadurch, dass Blei- und Baryum-Salze von bedeutend verschiedener Löslichkeit gebildet wurden, aus denen weiterhin zwei Sulfamide von verschiedenem Aussehen und verschiedenem Schmelzpunkte entstanden.

Sehr vorherrschend erhält man beim Auflösen des *o*-Isopropyltoluols in warmer, rauchender Schwefelsäure immer die Sulfosäure, die mit Blei und Baryum schwer lösliche Salze bildet und ein bei 90° schmelzendes Sulfamid liefert. Sie möge als  $\alpha$ -*o*-Isopropyltoluolsulfo-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 248, 56 [1888].

säure bezeichnet werden und diejenige, welche die leicht löslichen Salze und ein bei 105° schmelzendes Sulfamid liefert, als  $\beta$ -o-Isopropyltoluolsulfosäure.

$\alpha$ -o-Isopropyltoluolsulfosaures Baryum,  
 $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_3]_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}.$

Die Lösung von o-Isopropyltoluol in warmer, rauchender Schwefelsäure wurde in Wasser gegossen, kochend mit Baryumcarbonat neutralisirt, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Nach einiger Zeit schied sich das Baryumsalz in Gestalt bündelförmig vereinigter Nadeln, die mit 1 Mol. Wasser krystallisiren, aus. Es ist sehr schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser.

0.1929 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 120° 0.0059 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2235 g Sbst.: 0.0902 g  $\text{Ba SO}_4$ .

Ber.  $\text{Ba}$  23.58,  $\text{H}_2\text{O}$  3.09.

Gef. » 23.73, » 3.06.

$\beta$ -o-Isopropyltoluolsulfosaures Baryum.

Wurde die Lösung, aus der das  $\alpha$ -o-isopropyltoluolsulfosaure Baryum auskrystallisirt war, weiter eingedampft, so erhielt man schliesslich eine syrupdicke Flüssigkeit, welche beim Verdunsten eine zähe, leimartig gelatinirende Masse zurückliess.

Von den Salzen dieser Sulfosäure habe ich einerseits ihrer grossen Löslichkeit wegen, und weil mir andererseits nicht genügend Material zur Verfügung stand, bis jetzt nur das Baryumsalz darstellen können. Und auch von diesem bin ich noch nicht ganz sicher, ob es nicht noch mit dem Baryumsalz einer dritten Sulfosäure vermischt ist.

$\alpha$ -o-Isopropyltoluolsulfosaures Blei.  
 $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_3]_2\text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{O}.$

Ebenso dargestellt wie das Baryumsalz, nämlich durch Neutralisiren der freien Sulfosäure mit Bleicarbonat in siedender wässriger Lösung. Grosse glänzende Blätter. In Wasser nicht ganz so schwer löslich wie das Barymsalz, aber immer noch sehr schwer löslich.

0.3056 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 120° 0.0166 g  $\text{H}_2\text{O}$  und gaben 0.1104 g  $\text{PbS}$ .

Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  5.38,  $\text{Pb}$  30.94.

Gef. » 5.43, » 31.28.

$\alpha$ -o-Isopropyltoluolsulfosaures Kupfer.  
 $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_3]_2\text{Cu} + 8 \text{H}_2\text{O}.$

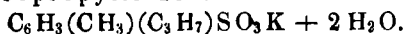
Erhalten durch Ausfällen einer siedenden Lösung des Baryumsalzes mit Kupfersulfat. Hellgrüne, glänzende Blättchen. In Wasser leicht löslich.

0.1381 g Subst. (lufttrocken) verloren bei 120° 0.0312 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0170 g Cu<sub>2</sub>S.

Ber. H<sub>2</sub>O 22.73, Cu 10.02.

Gef. » 22.59, » 9.85.

***α*-o-Isopropyltoluolsulfosaures Kalium.**



Dargestellt durch Ausfällen der siedenden Lösung des Baryumsalzes mit Kaliumcarbonat. Grosse, glänzende Blätter. Leicht löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser.

0.2876 g Subst. (lufttrocken) verloren bei 120° 0.0356 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0870 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber. H<sub>2</sub>O 12.50, K 13.54.

Gef. » 12.38, » 13.56.

***α*-o-Isopropyltoluolsulfamid, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).SO<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>.**

Durch Zusammenreiben des *α*-Baryumsalzes mit Phosphorpentachlorid entstand das *α*-o-Isopropyltoluolsulfochlorid als eine hellgelbe, dicke Flüssigkeit. Dasselbe löste sich unter Abscheidung von viel Salmiak in alkoholischem Ammoniak. Wurde die von Salmiak abfiltrirte Lösung mit Wasser verdünnt, so schied sich das entstandene Sulfamid in Tropfen ab, die sehr allmählich krystallinisch erstarrten.

Nadelförmige, zu Büscheln vereinigte Krystalle, die bei 90° schmelzen.

0.0828 g Subst.: 0.0888 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. S 15.02. Gef. S 14.72.

***β*-o-Isopropyltoluolsulfamid.**

Das *β*-o-Isopropyltoluolsulfochlorid, ein farbloser Syrup, löste sich unter Abscheidung von Salmiak in alkoholischem Ammoniak. Wurde der Alkohol abgedampft, so blieb zum grössten Theil ein dickes, zähflüssiges Oel zurück, das auch nach längerem Stehen nicht krystallisirte. Wurde es mit Wasser gekocht, so löste sich ein Theil davon auf, und beim Erkalten dieser Lösung schied sich nun *β*-o-Isopropyltoluolsulfamid in grossen glänzenden Blättern ab, die aber immer noch mit dem Oel, das sich zum grossen Theil im siedenden Wasser gelöst und mit den Krystallen wieder abgeschieden hatte, verunreinigt waren.

Aus dieser Verlegenheit half schliesslich der Petroleumäther. Derselbe löste das krystallisirende Sulfamid beim Kochen sehr leicht, das Oel dagegen schwer. Aus dieser Lösung krystallisirte beim Erkalten das Sulfamid völlig rein aus.

Es stellt, wenn es ganz rein ist, grosse, glänzende Blätter dar, die bei 105° schmelzen.