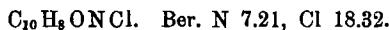


0.1501 g Sbst.: 9.3 ccm N (15.5°, 769.7 mm). — 0.1555 g Sbst.: 0.1330 g AgCl.



Ber. N 7.21, Cl 18.32.

Gef. > 7.35, > 18.00.

b) Mit der gleichen Menge reagierender Substanzen, aber in Anisolt-Lösung arbeitend, erzielten wir nur 0.4 g rohes β -Indolyl-[chlor-methyl]-keton.

Chemisches Institut der Universität Sendai (Japan).

427. K. v. Auwers und H. Kolligs: Über Präparate verschiedener Herkunft von Cymol und Äthyl-benzol.

(Eingegangen am 24. Oktober 1922.)

In unserer Besprechung¹⁾ der Eisenlohrschen Arbeiten über den molekularen Brechungskoeffizienten wiesen wir darauf hin, daß die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Brechungsindices, von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, anscheinend nicht selten von der Darstellungsweise der Präparate abhängen, denn in einer größeren Zahl von Fällen zeigten die Konstanten der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Proben trotz sorgfältiger Reinigung bestimmte Differenzen, die mit der Art ihrer Gewinnung zusammenhingen mußten.

Da diese Abweichungen beim Cymol besonders stark auftraten, haben wir uns noch einmal mit diesem Kohlenwasserstoff beschäftigt. Daneben haben wir das Äthyl-benzol untersucht, um die Erscheinungen an einem möglichst einfachen Fall zu studieren. Wir geben im Folgenden nur das Wesentliche unserer Beobachtungen wieder; Einzelheiten sind aus der Dissertation²⁾ des einen von uns zu ersehen.

I. Cymol.

Unter den 8 in einer früheren Arbeit³⁾ zusammengestellten Präparaten dieser Verbindung unterschied sich eines, das aus Toluol, Isopropylbromid und Aluminiumchlorid gewonnen worden war, durch seinen auffallend hohen E-Wert von allen übrigen. Es erschien dadurch einigermaßen verdächtig, war aber von Eisenlohr bei seinen Berechnungen allein berücksichtigt worden.

¹⁾ B. 55, 21 [1922]. ²⁾ Marburg, 1922.

³⁾ Auwers, A. 419, 114 f. [1919].

Unsere Nachprüfung hat ergeben, daß das fragliche Präparat unzweifelhaft im wesentlichen das isomere *meta*-Derivat gewesen ist. Es ist seinerzeit übersehen worden, daß bereits vor langer Zeit Kelbe¹⁾ aus Toluol- und Isopropyljodid nach der Friedel-Craftsschen Methode entgegen der allgemeinen Regel an Stelle der zu erwartenden *para*-Verbindung das *m*-Cymol erhalten hat. Zwei Versuche, die wir genau nach seiner Arbeitsweise — nur unter Ersatz des Jodids durch das billigere Bromid — anstellten, führten zu dem gleichen Ergebnis, denn der entstandene Kohlenwasserstoff lieferte bei der Oxydation Isophthalsäure. Allerdings sind die auf diesem Wege gewonnenen Produkte schwerlich ganz rein, denn Dichte und Brechungsindices schwanken und sind meist höher, als bei den Präparaten von *m*-Cymol, die Wallach²⁾ aus Fenchon und Sabatier und Murat³⁾ aus dem entsprechenden Styrol-Derivat erhielten.

	d_4^{20}	n_D^{20}
Kelbe ⁴⁾	0.864	1.493
Kolligs { I.	0.863	1.494
	II.	1.495
Wallach	0.861	1.492
Sabatier und Murat. . .	0.861	1.492
Auwers.	0.859	1.492

Möglichlicherweise enthalten die nach der Friedel-Craftsschen Methode dargestellten Produkte in der Regel etwas *ortho*-Derivat beigemengt; wir haben dies jedoch nicht geprüft, da für unsere Zwecke die Feststellung genügte, daß jedenfalls der Hauptsache nach stets *m*-Cymol entsteht.

In umgekehrter Richtung wichen vom Durchschnitt unter den früher untersuchten Präparaten diejenigen ab, die aus Campher und Phosphorpentoxyd erhalten worden waren, denn sie besaßen ein niedrigeres Brechungsvermögen. Da die bei den verschiedenen Darstellungsweisen des *p*-Cymols zunächst in Betracht kommenden Verunreinigungen sämtlich den Brechungsindex des Körpers erhöhen würden, war es denkbar, daß die aus Campher gewonnenen Präparate besonders rein waren, und wir haben daher untersucht, ob es gelingt, auch auf andere Weise Präparate von gleich niedrigem Brechungsvermögen darzustellen.

¹⁾ A. 210, 25 [1881]. ²⁾ A. 275, 159 [1893]. ³⁾ C. 1913, I 920.

⁴⁾ Da in der Arbeit sich keine Temperaturangabe findet, ist angenommen worden, daß die Bestimmungen bei der Normaltemperatur von 20° ausgeführt wurden.

Wir hofften, ausgehend vom *p*-Methyl-acetophenon nach dem Vorbild früherer Versuche über die Zwischenkörper $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CX}(\text{CH}_3)_2$ [X = Halogen] unschwer zu einheitlichem reinen *p*-Cymol zu gelangen, stießen aber auf unerwartete Schwierigkeiten, denn bei Versuchen, das aus dem tertiären Carbinol und Phosphortrichlorid erhaltene Chlorid oder das mit Bromwasserstoffsäure dargestellte Bromid durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen, verwandelte sich regelmäßig fast die ganze Masse in hochsiedende, zähe, ölige Produkte, die offenbar durch weitgehende Polymerisationsvorgänge entstanden waren.

Etwas besser war das Ergebnis, wenn man das Carbinol etwa 5 Min. mit der gleichen Menge bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure schüttelte und dann das durch Wasser abgeschiedene rohe Jodid sofort in Eisessig, der mit Jodwasserstoff gesättigt war, durch Zinkstaub unter Kühlung reduzierte. Jedoch entstanden auch bei dieser Arbeitsweise ungesättigte Nebenprodukte, die durch andauerndes Schütteln mit Kaliumpermanganat zerstört wurden. Nach 4-maliger Destillation über Natrium betrug die Menge des erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffs knapp 1 g — aus 10 g Carbinol —, und es muß dahingestellt bleiben, ob diese kleine Menge völlig rein war.

Auch der Weg vom Carbinol über das Styrol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2$, zum Cymol führte nicht zu einem befriedigenden Präparat. Zwar wurde das *p*, α -Dimethyl-styrol in guter Ausbeute — 10 g aus 15 g Carbinol — gewonnen, als man den Alkohol mit der 3-fachen Menge wasserfreier Oxalsäure im Vakuum erhitzte, und stimmte in seinen Eigenschaften mit früheren¹⁾ Beobachtungen gut überein; aber das aus ihm durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol erhaltene Cymol, das 6-mal über Natrium destilliert wurde, besaß ein unwahrscheinlich hohes spez. Gew. und Brechungsvermögen ($d_4^{20} = 0.865$, $n_D^{20} = 1.4947$). Es liegt daher der Verdacht nahe, daß das Präparat, obwohl es gegen Permanganat in der Kälte beständig erschien, doch noch etwas Styrol beigemengt enthielt, und es kann daher nicht als rein angesehen werden.

Für ein anderes Präparat diente Cuminol als Ausgangsmaterial, das zuvor über sein Semicarbazone gereinigt wurde. Dieses schmolz nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bei 209—210°; Walbaum und Hüthig²⁾ geben

¹⁾ Auwers, B. 45, 2779 [1912].

²⁾ J. pr. [2] 66, 55 [1902].

201—202° an. Das durch Behandlung mit Oxalsäure und Wasserdampf zurückgewonnene Cuminol siedete scharf bei 235° und wurde nach Clemmensen reduziert. Aus 7 g erhielt man nach 2-maliger Rektifikation über Natrium 4 g Cymol, das beständig gegen Permanganat war und bei 173—175° siedete.

Ein weiteres Präparat wurde aus Terpinen, das nach Wallach¹⁾ aus Terpinhydrat und Schwefelsäure bereitet war, in der Weise gewonnen, daß man an das Terpinen in Schwefelkohlenstoff Brom anlagerte, das Lösungsmittel im Vakuum absaugte und den Rückstand langsam in siedende alkohol. Kalilauge eintropfen ließ. Zum Schluß wurde das Cymol durch Wasserdampf übergetrieben, mit Permanganat geschüttelt und 4-mal über Natrium destilliert. Das reine Produkt siedete bei 175—176°.

Für Kontrollversuche wurde ferner Cymol nochmals nach 2 bereits früher benutzten Verfahren dargestellt: einmal aus α -Terpineol nach Wallach²⁾ und zweitens aus dem Chlorid $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCl}_2$ durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol.

Endlich wurde noch ein Präparat von Ajowanöl³⁾ untersucht, das bereits bei der ersten Destillation über Natrium ganz konstant bei 176° überging.

Unter Weglassung der Einzelbeobachtungen stellen wir im Folgenden nur die Mol-Refraktionen und Dispersionen der einzelnen Präparate, sowie die für 20° berechneten Werte von Dichte und Brechungsindex zusammen.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	[3]	44.48	44.78	0.98	1.57
I. Aus $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		44.99	45.29	—	—
II. » Cuminol.		45.08	45.36	1.11	1.78
III. » Terpinen		44.80	45.07	1.07	1.73
IV. » α -Terpineol.		45.02	45.29	1.09	1.75
V. » $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHCl}_2$		44.98	45.26	1.10	1.76
VI. » Ajowanöl		44.99	45.27	1.09	1.75

Sdp.	d_4^{20}	t	n_D^t	n_D^{20}	Gef.	Ber.	E
					$M \times n_D^{20}$	$M \times n_D^{20}$	
I.	172°	0.859	13.5°	1.49506	1.49220	200.20	+ 0.73
II.	173—175°	0.857	20.1°	1.49150	1.49154	200.10	+ 0.63
III.	175—176°	0.860	14.4°	1.49235	1.48989	199.89	+ 0.42
IV.	173°	0.857	19.2°	1.49055	1.49018	199.92	+ 0.45
V.	176°	0.858	18.2°	1.49190	1.49111	200.05	+ 0.58
VI.	176°	0.857	14.2°	1.49319	1.49064	199.99	+ 0.52

¹⁾ A. 230, 253 [1885]. ²⁾ A. 414, 210 [1917].

³⁾ Für gütige Überlassung dieses Präparates, sowie anderer Materialien sagen wir der Firma Schimmel & Co. besten Dank.

Die Schwankungen in den Werten für n_D^{20} und entsprechend für $M \times n_D^{20}$ sind, wenn man von dem ersten Präparat, dessen Einheitlichkeit etwas fraglich war, absieht, verhältnismäßig gering, aber die Tatsache bleibt bestehen, daß die Präparate aus Campher ein besonders niedriges Brechungsvermögen besitzen; denn bei ihnen ist n_D^{20} in der Regel kleiner als 1.489, und ihr E-Wert liegt unter +0.3. Ein noch geringeres Brechungsvermögen beobachtete Wheeler¹⁾ an einem aus Spruce-Terpeninöl stammenden, besonders sorgfältig gereinigten Cymol vom Sdp. 176—176.5°; denn aus seiner Angabe $n_D^{15} = 1.4905$ berechnet sich $n_D^{20} = 1.4874$ und daraus weiter E = +0.13.

Die Frage nach den wahren Konstanten chemisch reinen Cymols bleibt daher nach wie vor offen.

II. Äthyl-benzol.

Da die Abhängigkeit der Konstanten von der Darstellungsweise in ausgeprägter Form bisher nur bei Kohlenwasserstoffen mit mehreren Seitenketten beobachtet worden war, erschien es nicht völlig unmöglich, daß irgendwelche räumliche Verschiedenheiten hier eine Rolle spielen könnten, wenn auch eine derartige Annahme von vornherein wenig wahrscheinlich war. Um volle Klarheit hierüber zu erlangen, haben wir das Äthyl-benzol in ähnlicher Weise wie das Cymol und die früher besprochenen Äthyl-toluole untersucht.

Der Kohlenstoff wurde dargestellt:

1. durch Reduktion von frisch bereitetem Styrol mit Natrium und Alkohol;
- 2a und b. durch Reduktion von Acetophenon nach Clemmensen (2-mal);
3. aus Brom-benzol und Äthylbromid nach Fittig;
4. aus thiophen-freiem Benzol und Bromäthyl nach Friedel-Crafts;
5. aus reinem *p*-Äthyl-benzol-sulfonamid vom Schmp. 109° durch 24-stündg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130°.

Sämtliche Präparate wurden so oft über Natrium destilliert, bis dieses völlig blank blieb und der Siedepunkt konstant war; nötigenfalls waren sie vorher mit Kaliumpermanganat geschüttelt worden. Nur das letzte Präparat ging sofort in seiner ganzen

¹⁾ C. 1921, I 78; Bericht von Schimmel & Co., Apr. 1921, S. 105.

Menge innerhalb eines Grades über und ließ das Natrium blank, bei allen übrigen war hierzu eine mehrfach wiederholte Rektifikation erforderlich.

Aus den Beobachtungsdaten wurden folgende Zahlen berechnet:

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$			
Ber. für $C_8H_{10} \bar{J}_3$.	35.28	35.54	0.84	1.34			
I. Aus Styrol	.	35.64	35.89	0.97	1.56			
IIa. }	> Acetophenon	35.69	35.94	0.97	1.56			
IIb. }	>	35.58	35.83	0.95	1.53			
III.	> Brom-benzol	35.51	35.74	0.90	1.46			
IV.	> Benzol	35.51	35.74	0.92	1.47			
V.	> <i>p</i> -Äthyl-benzol-sulfonamid	35.49	35.73	0.92	1.47			
				Gef.	Ber.			
Sdp.	d_4^{20}	t	n_D^t	n_D^{20}	$M \times n_D^{20}$	$M \times n_D^{20}$		
I. 136	-136.5°	0.873	19.0°	1.50268	1.50217	159.41	158.35	+ 1.06
IIa. 136	-136.5°	0.871	18.9°	1.50231	1.50175	159.37	>	+ 1.02
IIb. 135	-136°	0.870	16.2°	1.50139	1.49945	159.12	>	+ 0.77
III. 134.8-135.2°	0.868	17.8°	1.49790	1.49678	158.84	>	+ 0.49	
IV. 135.0°	0.868	14.5°	1.49933	1.49652	158.81	>	+ 0.46	
V. 135	-136°	0.867	14.8°	1.49881	1.49590	158.74	>	+ 0.39

Obwohl alle untersuchten Präparate als »rein« im gewöhnlichen Sinn angesehen werden durften, zeigen sie in ihren Konstanten doch ähnliche Unterschiede wie die verschiedenen Cymol-Proben oder die seinerzeit geprüften Äthyl- und Propyl-toluole. Und wiederum sind es die nach dem Clemmensen'schen Verfahren oder aus einem Styrol gewonnenen Präparate, die größere Dichten und Brechungswerte besitzen, während alle übrigen Proben unter sich und mit den früheren Präparaten gut übereinstimmende niedrigere Konstanten aufweisen.

Da von sterischen Einflüssen beim Äthyl-benzol keine Rede sein kann, müssen die Differenzen durch schwer zu beseitigende geringe Verunreinigungen, die bestimmten Präparaten anhaften, bedingt sein; ein Schluß, den bereits die früheren Versuche nahe gelegt hatten.

Daß die Elementaranalyse zum Nachweis dieser Beimengungen nicht ausreicht, wurde schon früher dargelegt. Da bekanntlich die Verbrennungswärme ein sehr empfindliches Kriterium für die Reinheit einer Substanz bildet, haben wir Hrn. Dr. H. Langbein gebeten, 2 Präparate Äthyl-benzol, von denen das eine nach Fittig, das andere nach Clemmensen dargestellt war, in der calorimetrischen Bombe zu verbrennen.

Da diese Versuche in der Dissertation des einen von uns nicht enthalten sind, geben wir hier den Bericht von Hrn. Langbein vollständig wieder, damit eine sachverständige Beurteilung der Ergebnisse möglich ist.

Die Bestimmung der Verbrennungswärme wurde mit Hilfe einer ganz mit Platin ausgekleideten calorimetrischen Bombe bei 25 Atm. Druck vorgenommen. Die Substanz wurde in einer kleinen Gelatinekapsel eingewogen (1 g 4448.5 cal) und in einer Filtrierpapierdüte (1 g 3893.5 cal) im Platschälchen verbrannt. Die Zündung erfolgte durch Baumwollfaden (1 g 3897 cal).

Äthyl-benzol nach Fittig.

	I.	II.																		
Zündschnur	0.0072 g	0.0071 g																		
Substanzmenge	0.1563 »	0.1849 »																		
Gelatinekapsel	0.0724 »	0.1296 »																		
Filtrierpapier.	0.2196 »	0.2298 »																		
Wasserwert des Apparates	2600 g																			
Korrigierte Temperaturerhöhung	1.0829°	1.3121°																		
Beobachtete Wärmeentwicklung	2815.5 cal	3411.4 cal																		
Korrektur für	<table border="0"> <tr> <td>Zündschnur</td><td style="text-align: right;">28.7</td> <td style="text-align: right;">28.3</td> </tr> <tr> <td>Salpetersäure</td><td style="text-align: right;">4.0</td><td style="text-align: right;">4.0</td> </tr> <tr> <td>Gelatine</td><td style="text-align: right;">322.1</td><td style="text-align: right;">576.5</td> </tr> <tr> <td>Papier</td><td style="text-align: right;">855.0</td><td style="text-align: right;">894.7</td> </tr> </table>	Zündschnur	28.7	28.3	Salpetersäure	4.0	4.0	Gelatine	322.1	576.5	Papier	855.0	894.7	<table border="0"> <tr> <td></td><td style="text-align: right;">1209.8</td> <td style="text-align: right;">1503.5</td> </tr> <tr> <td></td><td style="text-align: right;">»</td><td style="text-align: right;">»</td> </tr> </table>		1209.8	1503.5		»	»
Zündschnur	28.7	28.3																		
Salpetersäure	4.0	4.0																		
Gelatine	322.1	576.5																		
Papier	855.0	894.7																		
	1209.8	1503.5																		
	»	»																		
Verbrenn.-Wärme der Substanzmenge	1605.7 cal	1907.9 cal																		
pro g	10273.2 »	10318.5 »																		
Mittelwert	10295.8 cal																			
Verbrenn.-Wärme pro Mol	1091.4 Cal																			

Äthyl-benzol nach Clemmensen.

	I.	II.																		
Zündschnur	0.0066 g	0.0066 g																		
Substanzmenge	0.1526 »	0.1700 »																		
Gelatinekapsel	0.0730 »	0.0949 »																		
Filtrierpapier.	0.2414 »	0.2318 g																		
Wasserwert des Apparates	2600 g																			
Korrigierte Temperaturerhöhung	1.1005°	1.1941°																		
Beobachtete Wärmeentwicklung	2861.3 cal	3104.7 cal																		
Korrektur für	<table border="0"> <tr> <td>Zündschnur</td><td style="text-align: right;">26.3</td> <td style="text-align: right;">26.3</td> </tr> <tr> <td>Salpetersäure</td><td style="text-align: right;">4.3</td><td style="text-align: right;">4.3</td> </tr> <tr> <td>Gelatine</td><td style="text-align: right;">324.7</td><td style="text-align: right;">422.2</td> </tr> <tr> <td>Papier</td><td style="text-align: right;">939.9</td><td style="text-align: right;">902.5</td> </tr> </table>	Zündschnur	26.3	26.3	Salpetersäure	4.3	4.3	Gelatine	324.7	422.2	Papier	939.9	902.5	<table border="0"> <tr> <td></td><td style="text-align: right;">1295.2</td> <td style="text-align: right;">1855.3 cal</td> </tr> <tr> <td></td><td style="text-align: right;">»</td><td style="text-align: right;">»</td> </tr> </table>		1295.2	1855.3 cal		»	»
Zündschnur	26.3	26.3																		
Salpetersäure	4.3	4.3																		
Gelatine	324.7	422.2																		
Papier	939.9	902.5																		
	1295.2	1855.3 cal																		
	»	»																		
Verbrenn.-Wärme der Substanzmenge	1566.1 cal	1749.4 cal																		
pro g	10262.8 »	10290.6 »																		
Mittelwert	10276 cal																			
Verbrenn.-Wärme pro Mol	1089.3 Cal																			

Die Schwierigkeiten, die einer genauen Bestimmung der Verbrennungswärme flüchtiger Kohlenwasserstoffe entgegenstehen, sind bekannt und machen das Schwanken der Einzelwerte erklärlich; namentlich die großen Korrekturen für nicht völlig homogenes Material bilden eine Fehlerquelle. Daß die Mittelwerte der Wahrheit sehr nahe kommen werden, beweist ihre befriedigende Übereinstimmung mit dem von Richards und Barry¹⁾ für Äthylbenzol erhaltenen Wert 1089.8 Cal. Das betreffende Präparat war nach der Fittigschen Methode dargestellt worden. Im übrigen zeigt ein Vergleich der 4 Einzelwerte untereinander, daß aus den vorliegenden Bestimmungen kein sicherer Schluß auf die größere oder geringere Reinheit der beiden Proben gezogen werden kann, denn die Verbrennungswärme des »Clemmensen-Präparates« nach Versuch II liegt zwischen den für die Verbrennungswärme der anderen Probe erhaltenen Zahlen. Trotzdem wird man geneigt sein, von den bis jetzt dargestellten Präparaten des Äthylbenzols die mit den niedrigsten Konstanten als die reinsten anzusehen.

Dies sind zugleich diejenigen, deren Indices sich den von Eisenlohr hinsichtlich des molekularen Brechungskoeffizienten aufgestellten Regeln am besten anpassen. Beim Cymol liegen dagegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Wir gehen auf diese Dinge nicht näher ein, da zunächst die Darstellung von unbedingt reinen Präparaten aromatischer Kohlenwasserstoffe das Hauptproblem ist. Wie weit sich diese Aufgabe unter den heutigen Verhältnissen mit den beschränkten Mitteln unserer chemischen Institute lösen lassen wird, läßt sich freilich nicht mit Sicherheit voraussehen; denn daß sie schwerer ist, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt, haben unsere Versuche erneut bewiesen.

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ C. 1915, II 404.
