

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, den Höchster Farbwerken und der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron danken wir für Überlassung von Materialien für unsere Arbeit aufrichtigst.

Marburg, Chemisches Institut, den 11. Juni 1923.

## 291. A. Karvonen: Das refraktometrische Verhalten des aus der Sulfitcellulose-Fabrikation stammenden Cymols.

(Eingegangen am 24. April 1923.)

In der Besprechung des molekularen Brechungskoeffizienten haben v. Auwers und Kolligs<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß die Brechungsindices der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Proben von Cymol trotz sorgfältiger Reinigung bestimmte Unterschiede aufweisen und daß die aus Campher und Phosphorpentoxyd erhaltenen Präparate ein niedrigeres Brechungsvermögen besitzen.

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 die Verfasser untersuchten daher, ob es gelingt, auch auf andere Weise Präparate von gleich niedrigem Brechungsvermögen darzustellen. Indessen zeigten die dargestellten Präparate ein größeres Brechungsvermögen als die Präparate aus Campher, bei denen  $n_D^{20}$  nach den Bestimmungen von v. Auwers<sup>2)</sup> und Kolligs<sup>3)</sup> kleiner als 1.489 ist. Weiter machten v. Auwers und Kolligs darauf aufmerksam, daß Wheeler<sup>4)</sup> an einem aus Spruce-Terpentinöl — einem Abfallsprodukt bei der Herstellung von Cellulose nach dem Sulfitverfahren — stammenden Cymol ein noch geringeres Brechungsvermögen beobachtet hat<sup>5)</sup>. Auch einige andere Forscher, Bogert und Tuttle<sup>6)</sup> und Schorger<sup>7)</sup> haben die Natriumlinie beim amerikanischen im Sulfitverfahren gewonnenen Cymol gelegentlich bestimmt. Die ersteren geben  $n_D^{20} = 1.4883 - 1.4897$  an und Schorger  $n_D^{20} = 1.4908$ . Die gefundene Molekularrefraktion berechnete der letztere zu 45.29 und den entsprechenden theoretischen Wert zu 44.85, woraus  $EM_D = +0.44$  werden würde. Berechnet man indessen mit den Eisenlohrschen Atomrefractionen, so kommt man zu  $EM_D = +0.51$ .

Im chemischen Laboratorium der hiesigen Technischen Hochschule ist das Cymol, das in größeren Mengen als Nebenprodukt bei der finnischen Sulfitcellulose-Fabrikation erhalten wird, seit einiger Zeit vielseitigen Untersuchungen unterworfen worden. Da dieses Produkt laut erhaltenen Mitteilungen bei der Oxydation, Nitrierung, Chlorierung usw. keine Spur von anderen Verbindungen wie *p*-Cymol aufgewiesen hat, habe ich auf Vorschlag von Prof. Dr. G. Komppa dasselbe refraktometrisch untersucht. Die erhaltenen Werte, welche auf die direkte Bestimmung bei 20.0° sich beziehen, sind in der Tabelle I mit den früheren für 20° umgerechneten Werten zusammengestellt worden.

1) B. 55, 21, 3872 [1922].      2) A. 419, 114 [1919].      3) B. 55, 33 [1922].

4) Am. Soc. 42, 1844 [1920].

5) Anm. 1. Aus Wheelers Angabe berechneten v. Auwers und Kolligs  $n_D^{20} = 1.4874$ . In der späteren von den zitierten Abhandlungen (B. 55, 3876 [1922]), steht, wahrscheinlich infolge eines Schreibfehlers:  $n_D^{15} = 1.4905$  statt Wheelers Originalangabe (l. c.)  $n_D^{12.5} = 1.4905$ ; die Verfasser verweisen auf C. 1921, I 78; Bericht von Schimmel & Co., Apr. 1921, S. 105.

6) Am. Soc. 38, 1352 [1916].      7) ibid. 39, 2671 [1917].

Besonders im Hinblick auf das amerikanische, beim Sulfitcellulose-Verfahren gewonnene Cymol weichen die Brechungsindices der untersuchten drei Proben teilweise stark voneinander ab, obwohl alle Proben besonders sorgfältig gereinigt waren<sup>8)</sup>. Die Dichte und der Siedepunkt des amerikanischen Cymols sind höher als diejenigen des finnischen.

Außer Wheelers Präparat aus dem bei dem Sulfitprozeß entstandenen Cymol besitzen auch die beiden von Brühl aus Cuminol erhaltenen Präparate und eine von v. Auwers aus 1-Methyl-4- $[\beta, \beta$ -dichlor-isopropyl]-benzol dargestellte Probe noch niedrigeres Brechungsvermögen als die aus Campher gewonnenen. Ob diese Präparate reiner sind als die übrigen, kann zurzeit nicht entschieden werden; denn nicht nur die Refraktion, sondern auch die Dispersion des sogar aus einem und demselben Ausgangsstoff stammenden Cymols ergeben oft ganz verschiedene Werte, und die aus Campher und Cuminol dargestellten Präparate machen hiervon keine Ausnahme. Besonders die erste Brühlsche Probe ( $B_I$ ) aus Campher weist eine zweifelhaft hohe Refraktion auf, die Dispersion dagegen ist niedriger als bei den anderen Proben aus demselben Ausgangsstoffe.

Diese und einige andere abweichende Proben ausgenommen, zeigen besonders die später untersuchten Präparate verschiedenen Ursprungs mit Einschluß des finnischen Cymolpräparates eine Übereinstimmung jeglicher Art miteinander in bezug auf die Refraktion und Dispersion<sup>9)</sup>.

Zugunsten der Reinheit des gereinigten, in finnischen Sulfitfabriken gewonnenen Cymols kann erwähnt werden, daß dasselbe bei der ersten Destillation über eine größere Menge Natrium mit dem Palomaa'schen Fraktionierapparat fast vollständig unter unverändertem Siedepunkt konstant überging, weiter, daß seine Dichte und sein Brechungsvermögen nach zwei erneuerten Destillationen über Natrium beinahe unverändert blieben<sup>10)</sup> und daß sein Verhalten bei den chemischen Untersuchungen, wie oben erwähnt, keine Spur von etwa vorhandenen anderen Verbindungen wie

<sup>8)</sup> Anm. 2. Schorger (l. c.) teilt mit, daß das benutzte Cymol »was fractioned repeatedly over metallic sodium, but an oil with a constant boiling point could not be obtained. . . . The nature of the impurity present was not determined, but is probably a terpene«. — Auch Bogert und Tuttle und Wheeler haben ihre Präparate über metallisches Natrium destilliert.

<sup>9)</sup> Eine von den untersuchten Verbindungen, das aus Toluol dargestellte Präparat, hat bei der Nachprüfung von v. Auwers und Kolligs (l. c.) ergeben, daß dasselbe unzweifelhaft im wesentlichen das isomere *m*-Derivat gewesen ist. — Betreffs des aus 1-Methyl-4- $\alpha$ -jodisopropyl-benzol dargestellten Präparates äußern dieselben Verfasser: »es muß dahingestellt bleiben, ob diese kleine Menge (knapp 1 g) völlig rein war«. — In welchem Grade die Präparate anderer Forscher rein von möglichen fremden Körpern sind, ist nicht bekannt (vergl. jedoch die Anm. 2 auf dieser Seite und die Note 24, S. 1827).

<sup>10)</sup> Eine sehr geringe Tendenz zur Erhöhung der Dichte und des Brechungsvermögens des Präparats merkt man bei den Fraktionen von  $K_{II}$  zu  $K_V$  und von  $K_{VI}$  zu  $K_{IX}$ . Dies kann wohl mehr auf den Zufall als auf die Oxydation oder auf die anderen Ursachen zurückgeführt werden; denn bei der nach 1 Monat später ohne Neudestillation ausgeführten nochmaligen Bestimmung der Probe  $K_{III}$  zeigte dieselbe beinahe unveränderte Werte ( $K_{III}$ ), welche bei der darauf ermittelten unmittelbaren Bestimmung nach der dritten Destillation so gut wie identisch ( $K_{VII}$ ) blieben:

	$d_4^{20.0}$	$n_D^{20.0}$	$E\sigma_D$	$E\sigma_T - \sigma_a$
$K_{III}$	0.85687	1.49070	+ 0.39	+ 13%
$K_{III'}$	0.85692	1.49051	+ 0.38	+ 13%
$K_{VII}$	0.85682	1.49051	+ 0.38	+ 13%.

Tabelle 1.

Cymol aus	Probe	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_T - \Sigma_\alpha$
Campher . . . . .	B <sub>I</sub> <sup>11)</sup>	0.8569	1.49372 (n <sub>2</sub> )	+ 0.79 (EΣ <sub>2</sub> )	+ 9 %
	B <sub>II</sub> <sup>12)</sup>	0.8569	1.48971	+ 0.36	+ 13 »
	L-J <sup>13)</sup>	0.857 <sup>14)</sup>	1.48983 <sup>15)</sup>	+ 0.31	+ 11 »
	A <sub>II</sub> <sup>14)</sup>	0.856	1.48895 <sup>15)</sup>	+ 0.28	+ 13 »
	A-Ko <sup>15)</sup>	—	1.48894	—	—
Cuminol . . . . .	B <sub>III</sub> <sup>16)</sup>	0.8557	1.48470	+ 0.11	+ 5 »
	B <sub>IV</sub> <sup>17)</sup>	0.8551	1.48580	+ 0.19	+ 6 »
	A-Ko <sub>II</sub> <sup>23)</sup>	0.857	1.49154	+ 0.43	+ 13 »
α-Terpineol . . . . .	A <sub>III</sub> <sup>14)</sup>	0.857	1.49035 <sup>15)</sup>	+ 0.33	+ 14 »
	A-Ko <sub>IV</sub> <sup>23)</sup>	0.857	1.49018	+ 0.38	+ 11 »
	Wa <sup>18)</sup>	0.8562	1.4909	+ 0.43	—
p-Cymol-sulfonsäure . . . . .	P <sup>19)</sup>	0.857 <sup>14)</sup>	1.49132 <sup>15)</sup>	+ 0.34	+ 15 »
	A-Ko <sup>14)</sup>	—	1.49122	—	—
Käufi. (gereinigt) . . . . .	A <sub>I</sub> <sup>14)</sup>	0.856	1.49023 <sup>15)</sup>	+ 0.34	+ 14 »
CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH(CH <sub>3</sub> ).CHCl <sub>2</sub> . . . . .	A <sub>IV</sub> <sup>14)</sup>	0.855	1.48838 <sup>15)</sup>	+ 0.32	+ 13 »
	A-Ko <sub>V</sub> <sup>23)</sup>	0.858	1.49111	+ 0.36	+ 12 »
Toluol . . . . .	A <sub>V</sub> <sup>14)</sup>	0.859	1.49254 <sup>15)</sup>	+ 0.38	+ 15 »
Terpinen . . . . .	A-Ko <sub>III</sub> <sup>23)</sup>	0.860	1.48989	+ 0.22	+ 10 »
Ajowanöl . . . . .	A-Ko <sub>VI</sub> <sup>23)</sup>	0.857	1.49064	+ 0.37	+ 11 »
CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CJ(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	A-Ko <sub>I</sub> <sup>23)</sup>	0.859	1.49220	+ 0.38	—
	Bo-T <sup>20)</sup>	0.8572	1.4890	+ 0.28	—
amerikanischer Sulfiteellulose-Fabrikation . . . . .	S <sup>21)</sup>	0.8575	1.4908	+ 0.38	—
	(d <sub>15</sub> <sup>20)</sup> )	—	—	—	—
finnischer Sulfiteellulose-Fabrikation . . . . .	Wh <sup>22)</sup>	—	1.4874	+ 0.19	—
	K <sub>I</sub>	0.85670	1.49032	+ 0.38	+ 13 »
	K <sub>II</sub>	0.85668	1.49046	+ 0.39	+ 13 »
	K <sub>III</sub>	0.85687	1.49070	+ 0.39	+ 13 »
	K <sub>III'</sub>	0.85692	1.49051	+ 0.38	+ 13 »
	K <sub>IV</sub>	0.85696	1.49080	+ 0.40	+ 13 »
	K <sub>V</sub>	0.85704	1.49089	+ 0.40	+ 13 »
	K <sub>VI</sub>	0.85686	1.49041	+ 0.38	+ 13 »
	K <sub>VII</sub>	0.85682	1.49051	+ 0.38	+ 13 »
	K <sub>VIII</sub>	0.85696	1.49070	+ 0.39	+ 13 »
	K <sub>IX</sub>	0.85700	1.49070	+ 0.39	+ 14 »

<sup>11)</sup> Brühl, A. 235, 19 [1886]. — <sup>12)</sup> Brühl, B. 25, 172 [1892]:  $n_D^{20} = 1.48971$  aus  $n_D^{24.5} = 1.48773$ . — <sup>13)</sup> Landolt u. Jahn, Ph. Ch. 10, 303 [1892]. — <sup>14)</sup> v. Auwers, A. 419, 114 [1919]. — <sup>15)</sup> v. Auwers u. Kolligs, B. 55, 33 [1922]. — <sup>16)</sup> Brühl B. 25, 171 [1892]:  $n_D^{20} = 1.48470$  aus  $n_D^{23.8} = 1.48303$ . — <sup>17)</sup> Brühl, B. 25, 172 [1892]:  $n_D^{20} = 1.48580$  aus  $n_D^{22.6} = 1.48466$ . — <sup>18)</sup> Wallach, A. 414, 210 [1918]:  $d_4^{20} = 0.8562$  aus  $d_{20} = 0.8575$ . — <sup>19)</sup> Perkin, Soc. 77, 279 [1900]. — <sup>20)</sup> Bogert u. Tuttle, Am. Soc. 38, 1352 [1916]:  $d_4^{20} = 0.8572$  aus dem Mittel von  $d_{15} = 0.8615$  und  $0.8622$ . — <sup>21)</sup> Schorger, Am. Soc. 39, 2672 [1917]:  $MR_{Beob.} = 45.29$ , berechnet von Schorger;  $MR_{Ber.} = 44.78$ , berechnet von mir. — <sup>22)</sup> Wheeler, Am. Soc. 42, 1844 [1920]; siehe Anm. 1. Da Wheeler nicht die Dichte angegeben hat, habe ich mit derselben von Bogert u. Tuttle beim Vergleiche gerechnet. — <sup>23)</sup> v. Auwers u. Kolligs, B. 55, 3875 [1922].

Tabelle 2.

	$n_D^{20.0}$	$n_D^{20.0}$	$n_D^{20.0}$	$n_D^{20.0}$	$n_D^{20.0}$	$n_D^{20.0}$
K <sub>I</sub> (Min.) . . .	0.85670	1.48641	1.49082	1.50047	1.50912	
K <sub>V</sub> (Max.) . . .	0.85704	1.48697	1.49089	1.50107	1.50976	
Mittel aus 9 Beob.	0.85688	1.48664	1.49060	1.50073	1.50940	
	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>β</sub> —M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> —M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> 3	44.48	44.78	45.46	46.05	0.98	1.57
Beob. K <sub>I</sub> (Min.) .	44.98	45.28	46.08	46.75	1.10	1.77
K <sub>V</sub> (Max.) .	45.00	45.31	46.11	46.78	1.10	1.78
Mittel aus 9 Beob.	44.99	45.30	46.09	46.76	1.10	1.78
EM K <sub>I</sub> (Min.) . .	+ 0.50	+ 0.51	+ 0.62	+ 0.70	+ 0.12	+ 0.20
• K <sub>V</sub> (Max.) . .	+ 0.52	+ 0.53	+ 0.65	+ 0.73	+ 0.12	+ 0.21
Mittel aus 9 Beob.	+ 0.51	+ 0.52	+ 0.63	+ 0.71	+ 0.12	+ 0.21
EF K <sub>I</sub> (Min.) . .	+ 0.37	+ 0.38			+ 12%	+ 13%
• K <sub>V</sub> (Max.) . .	+ 0.39	+ 0.40			+ 13%	+ 13%
Mittel aus 9 Beob.	+ 0.38	+ 0.39			+ 13%	+ 13%

*p*-Cymol aufgewiesen hat. Bei Zimmertemperatur reduziert das Präparat eine 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung, welche etwas Soda enthält, nicht und färbt sich beim Schütteln mit reiner konz. Schwefelsäure nicht, wogegen es mit unreiner sofort eine Braunfärbung annimmt. Vielleicht erklärt dies das abweichende Verhalten der verschiedenen Proben von amerikanischem Sulfit-Cymol gegen Schwefelsäure<sup>24</sup>).

Für gütige Überlassung von ca. 100 ccm des gereinigten, in finnischen Sulfitfabriken aus Fichtenholz gewonnenen Cymols sage ich Hrn. Prof. Dr. G. Komppa und Hrn. Dipl.-Ing. Eero Erkkö meinen besten Dank.

Das Rohprodukt hatte Hr. Erkkö auf folgende Weise behandelt: 2.91 Cymol wurden mit 300 ccm konz. Schwefelsäure unter einer dann und wann vorgenommenen Abkühlung und darauf mit einer großen Menge von Natronlauge geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion von 58—65° bei 6—8 mm, welche ca. 2 l ausmachte, siedete bei nochmaliger Destillation unter atm. Druck bei 174.3—175° und hatte die Dichte  $d_{12.7}^{12.7} = 0.8622$  (daraus  $d_4^{20} = 0.8559$ ).

Ca. 100 ccm von dieser Fraktion wurden von mir über eine große Menge metallisches Natrium (ca. 8 g) mit einem langen Palomaa'schen Fraktionierapparat<sup>25</sup>), äußerlich mit einem Glasrohre geschützt, langsam destilliert. Zwischen 172—174.8° ging nur wenig über, und der Hauptteil (über 90%) siedete unter 746.5 mm Druck ganz konstant bei 174.8°. Diese letztere Fraktion (K<sub>I</sub>) wurde ohne weitere Destillation refraktometrisch untersucht<sup>26</sup>). Darauf wurde das Präparat nochmals über Natrium destilliert.

<sup>24</sup>) Schorger (l. c., S. 2672) schreibt: »The cymene purified . . . showed no coloration with concentrated sulfuric acid«, wogegen Wheeler (l. c., S. 1843) äußert: »Schorger states that pure cymene is not colored by sulfuric acid, but I have not been able to confirm this observation, neither has Professor Mc Kee, according to a private communication«.

<sup>25</sup>) M. H. Palomaa, Dissertat., Helsingfors (Finnland) 1908, S. 49.

<sup>26</sup>) Die Dichte und der Brechungsexponent wurden mit Hilfe eines Thermoregulators bei derselben Temperatur von 20.0° bestimmt.

Untersucht wurden 4 Proben, eine Anfangsfraction (K<sub>II</sub>), zwei mittlere Fractionen (K<sub>III</sub> und K<sub>IV</sub>) und eine Endfraction (K<sub>V</sub>). Jede von diesen letzten 4 Proben wurde gesondert noch einmal über Natrium destilliert (die Proben K<sub>VI</sub> und K<sub>IX</sub>). Die Resultate sind aus der Tabelle 2 ersichtlich<sup>27)</sup>.

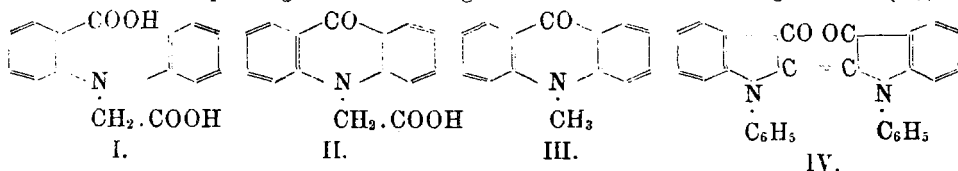
Helsinki, Finnland, Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, März 1923.

## 292. Martin Freund† und Adolf Schwarz: Die *N*-Diphenyl-glycin-*o*-carbonsäure und ihre Derivate<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. Mai 1923.)

Derivate der *N*-Phenyl-glycin-*o*-carbonsäure lassen sich nach dem D. R. P. 216 748<sup>2)</sup> darstellen, indem man auf Anthranilsäure-Derivate Formaldehyd einwirken läßt, an die so entstehenden Körper Blausäure anlagert und dann verseift<sup>3)</sup>. Aus dem Laboratorium der Höchster Farbwerke<sup>4)</sup> wurde uns mitgeteilt, daß man durch Kondensation von *o*-chlor-benzoesaurem Kalium und Phenyl-glycin-Kalium nach der Ullmannschen Methode mittels Naturkupfer auf direktem Wege in guter Ausbeute die *N*-Diphenyl-glycin-*o*-carbonsäure (I) erhält. Wird diese Säure mit konz. Schwefelsäure erwärmt, so geht sie unter Wasserabspaltung in einen Körper von der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N über. Da die schwefelsaure Lösung braun ist und grüne Fluorescenz zeigt, also die charakteristischen Eigenschaften der Acridone aufweist<sup>5)</sup>, so ist die Wasserabspaltung unter Bildung der Acridon-*N*-essigsäure (II).



verlaufen. Einen anderen Beweis, daß durch Wasserabspaltung Ringschluß unter Bildung dieses Acridon-Derivates eingetreten ist, erhält man durch Erhitzen der Substanz. Sie geht dabei unter Kohlensäure-Entwicklung in einen Körper über, der nach seinem Verhalten und Schmelzpunkt mit dem zuerst von Decker<sup>6)</sup>, später von Gräbe und Lagodzinski<sup>7)</sup> beschrie-

<sup>27)</sup> Um Raum zu sparen, werden hier nur die Maximal- und Minimalzahlen nebst den Mittelwerten aus 9 Beobachtungen mitgeteilt.

<sup>1)</sup> Die unmittelbare Veröffentlichung dieser Arbeit, die im Jahre 1913 fertig vorlag, ist durch den Tod Freund's verzögert worden. Die Untersuchungen von P. Friedländer und K. Kunz (B. 55, 1597 [1922]) über den *N,N'*-Diphenyl-indigo veranlassen mich, diese nachzuholen.

Schwarz.

<sup>2)</sup> Frdl. 10, 340.

<sup>3)</sup> In der angeführten Arbeit von P. Friedländer und K. Kunz wird die Diphenyl-glycin-*o*-carbonsäure auf diese Weise hergestellt.

<sup>4)</sup> nach einer Privatmitteilung von Hrn. Dr. Homolka, dessen Lebenswürdigkeit wir auch die Ausgangsmaterialien verdanken: ihm sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

<sup>5)</sup> vergl. hierzu B. 25, 1734 [1892], 39, 1695 [1906]; A. 276, 45 [1893].

<sup>6)</sup> J. pr. [2] 45, 194 [1892]    <sup>7)</sup> A. 276, 47 [1893].