

297. J. A. Jesurun: Ueber das *m*-Isocymophenol.

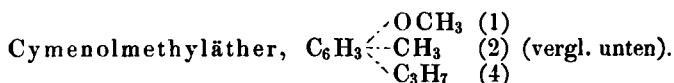
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock i., M.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Vor einigen Jahren stellte Kelbe¹⁾ aus dem Harzöl ein *m*-Methylpropylbenzol dar, welches er *m*-Isocymol nannte. — Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entsteht daraus die *m*-Isocymolsulfosäure²⁾, deren Kaliumsalz durch Schmelzen mit Aetzkali das *m*-Isocymophenol (Cymenol) liefert.

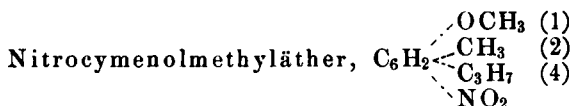
Die Darstellung und Untersuchung der Derivate dieses Phenols machte ich mir mit Erlaubniss des Hrn. Prof. Dr. Kelbe zur Aufgabe³⁾.

Derivate des Cymenols.



Gewonnen durch Erhitzen von Cymenol mit überschüssigem Methyljodid und einer Lösung von Aetzkali in Methylalkohol in einem verschlossenen, kupfernen Rohre bei 100—120° C. Spuren von unangegriffenem Cymenol wurden von dem Aether (nach Caro) durch Behandlung mit Diazobenzolsulfosäure und Natriumacetat getrennt.

Der Cymenolmethyläther ist ein aromatisch riechendes Oel von brennendem Geschmack, welches bei 217° C. siedet.

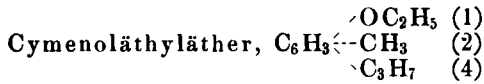


Cymenolmethyläther wurde unter Abkühlung in ein Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure eingetragen. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein orangerotes Oel aus von sehr lange anhaftendem Geruch. — Beim Erhitzen zersetzt sich dieser Körper schon vor dem Sieden.

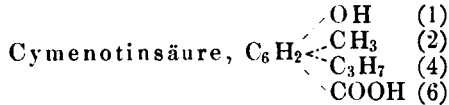
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 1.

²⁾ Damals unterschied Kelbe zwei *m*-Isocymolsulfosäuren (α - und β -). Die Derivate der β -Säure wurden später als nicht ganz reine Derivate eines Butyltoluols erkannt (vergl. Diese Berichte XVII, 1746, Anm. 2).

³⁾ Der grösste Theil dieser Arbeit wurde im Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe unter Anleitung des Hrn. Prof. Dr. W. Kelbe ausgeführt. — Die Untersuchungen über die Constitution wurden im Laboratorium der Universität Rostock unter Anleitung des Hrn. Prof. Dr. O. Jacobsen gemacht.



ist ein aromatisch riechendes Oel, welches bei 224° C. siedet.



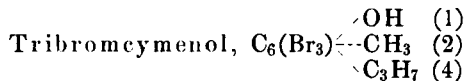
Diese mit der Thymotin- und Carvacrotinsäure isomere Säure gewann ich aus dem Cymenol nach der Kolbe-Lautemann'schen Methode¹⁾ mittelst Kohlensäure und Natrium. Aus siedendem Wasser krystallisirt die Säure in langen, feinen Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung eine blauviolette Färbung. Schmelzpunkt 147° C.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr wird die Säure in Kohlensäure und Cymenol gespalten. Demnach stehen Hydroxyl und Carboxyl in der *o*-Stellung zu einander, d. h. die Phenolsäure besitzt diejenige Constitution, welche schon nach der Darstellungsweise und der Färbung mit Eisenchlorid vorauszusehen war.

Baryumsalz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba + 4H_2O$. Durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum erhalten. — Leicht löslich in absolutem Alkohol, weniger leicht in Weingeist und in Wasser. Aus Wasser krystallisirt das Salz mit 4 Molekülen Wasser in büschelförmig gruppirten Nadeln.

Silbersalz, $C_{11}H_{13}O_3Ag$. Flockiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser ziemlich leicht unter theilweiser Zersetzung löst. Aus Wasser krystallisirt das Salz in kleinen Nadeln, die sich an der Luft bräunen.

Methylester, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{C_3H_7} \cdot (\overset{6}{CO} \cdot \overset{6}{OCH_3})$. Gewonnen durch Erhitzen von cymenotinsäurem Silber mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° C. Krystallisirt aus Alkohol in kurzen Nadeln, die bei 148° C. schmelzen.



wurde durch Schütteln der wässrigen Lösung von Cymenol mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure gewonnen. Das sich ausscheidende Oel erstarrte nach einigen Tagen zu einer krystallinischen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 205.

Masse, die durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Goldglänzende Blättchen, die sich bei 215° C. bräunen und bei 221—222° C. unter Zersetzung schmelzen.

Constitution des *m*-Isocymophenols.

Durch anhaltendes, gelindes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wurde das *m*-Isocymophenol in zwei Phenolsäuren übergeführt, die sich durch Destillation im Wasserdampfströme trennen liessen. Die nicht flüchtige Säure erwies sich als identisch mit der von Jacobsen¹⁾ auf demselben Wege aus dem 1, 3, 4 Metaxylenol dargestellten α -Oxyisophtalsäure.

Die Stellung 1, 3, 4 muss also auch den Seitenketten des von mir untersuchten Phenols zukommen.

Die mit den Wasserdämpfen flüchtige Phenolsäure war nach der Analyse eine Cumophenolcarbonsäure, $C_{10}H_{12}O_3 (= C_6H_3 \cdot OH \cdot C_3H_7 \cdot COOH)$. Die Säure scheidet sich aus dem zunächst getrübbten Destillat in feinen Nadeln ab. Aus warmem, weingeisthaltigem Wasser krystallisirt sie in breiten, flachen Nadeln. Sie schmilzt bei 121° C., übrigens auch schon unter siedendem Wasser. — Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv blauviolette Färbung.

Von Säuren von der Zusammensetzung $C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH \cdot C_3H_7$ sind bisher die folgenden bekannt:

1. Orthooxycuminsäure (Isooxycuminsäure), $C_6H_3 \cdot COOH^1 \cdot OH^2 \cdot CH(CH_3)_2^4$, Schmelzpunkt 93—94° C. Zuerst von Jacobsen²⁾ durch Oxydation von Carvacrol in der Kalischmelze, neuerdings von Widman²⁾ durch Diazotiren der *o*-Amidocuminsäure gewonnen. Hiernach jedenfalls auch identisch³⁾ mit der von Jacobsen⁴⁾ aus der α -Sulfosäure des Isocymols (*p*-Methylisopropylbenzols) durch Kalischmelzung gewonnenen »Oxycuminsäure« (Schmelzpunkt 88° C. ?).

2. Thymooxycuminsäure, $C_6H_3 \cdot COOH^1 \cdot OH^2 \cdot C_3H_7^4$, von Barth⁵⁾ durch Oxydation von Thymol in der Kalischmelze erhalten. Schmelzpunkt 141—143° C.

3. Cumophenolcarbonsäure, $C_6H_3 \cdot COOH^1 \cdot OH^2 \cdot CH(CH_3)_2^5$. Aus *p*-Cumophenol durch Einwirkung von Kohlensäure und Natrium [Paternò und Mazzara⁶⁾]. Schmp. 120.5° C.

¹⁾ Diese Berichte XI, 377.

²⁾ Diese Berichte XI, 1061.

³⁾ Diese Berichte XIX, 270.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 432.

⁵⁾ Diese Berichte XI, 1571.

⁶⁾ Gazzetta chim. italiana 1878, 389.

4. *p*-Propylphenolcarbonsäure, $C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH \cdot C_3H_7$.
Ebenso aus *p*-(Normal-) Propylphenol gewonnen [Spica¹⁾]. Schmp. 98° C.

5. *o*-Propylphenolcarbonsäure, $C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH \cdot C_3H_7$.
Ebenso aus *o*-(Normal-) Propylphenol gewonnen [Spica²⁾]. Schmp. 93—94° C.

Die aus dem Cymenol gewonnene Oxyssäure war mit der unter 3. angeführten Cumophenolcarbonsäure von Paternò und Mazzara identisch. Dies zeigte sich nicht allein in der Uebereinstimmung der Eigenschaften der freien Säuren und ihrer Salze, sondern auch darin, dass meine Säure beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° C. in Kohlensäure und in ein *p*-Isopropylphenol gespalten wurde, welches mit demjenigen Cumophenol²⁾ übereinstimmte, aus dem Paternò und Mazzara ihre Cumophenolcarbonsäure darstellten.

Das von mir durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Oxyssäure gewonnene Phenol schmolz scharf zwischen 61° und 62° C. (Spica: 61° C.) und siedete (bei ganz eintauchendem Thermometer) bei 225—230° C. (Spica: 228.2—229.2° C.). Das Phenol erstarrte bei Eiswasser nach einiger Zeit. Es löste sich nur wenig in Wasser, äusserst leicht in Alkohol und Aether. Das *p*-Isopropylphenol giebt wie das 1, 3, 4-Metaxylenol mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne, in wässriger Lösung eine schwach bläuliche Färbung.

Von Salzen der Cumophenolcarbonsäure untersuchte ich das Baryum-, Blei-, Silber- und das von Paternò und Mazzara nicht dargestellte Calciumsalz. — Die drei ersten Salze stimmten mit denjenigen von Paternò und Mazzara genau überein.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$, krystallisirt ohne Krystallwasser. Als ich es zuerst durch Behandeln der freien Säure mit kohlensaurem Baryum darstellte, erhielt ich das Salz beim Verdunsten seiner Lösung nicht in Blättchen, sondern in rundlichen, harten, aus mikroskopischen, derben Prismen sehr dicht zusammengefügtten Warzen. Erst als die Säure in überschüssigem Barytwasser gelöst und der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure entfernt wurde, resultirte eine Lösung, welche das Baryumsalz in der von Paternò und Mazzara beschriebenen Form, nämlich in fettig anzufühlenden, rhombischen Blättchen lieferte. Die erste Krystallisationsweise scheint durch eine Spur überschüssiger Säure bedingt zu sein.

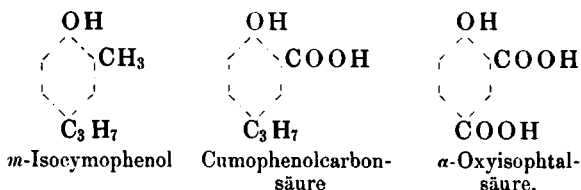
Das Calciumsalz, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca$, ist leicht löslich. Es scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung in mässiger Wärme als ein

¹⁾ Gazzetta chim. italiana 1878, 406.

²⁾ Paternò und Spica. Gazzetta chim. italiana 1876, 535.

schweres, mikrokrystallinisches, aus kleinen, körnigen Krystallen bestehendes Pulver ab. Dieses Salz ist wie das Baryumsalz wasserfrei. Nach dem Trocknen löst es sich auffallend langsam wieder in Wasser auf.

Nach dem Vorhergehenden steht das *m*-Isocymphenol mit den durch Kalischmelzung daraus erzeugten Phenolsäuren in dem durch folgende Formeln ausgedrückten Zusammenhange:



Die so ermittelte Constitution des *m*-Isocymphenols steht im Einklange mit derjenigen, welche Kelbe¹⁾ für die *m*-Isocymolsulfosäure ermittelte.

Was die Constitution der Propylgruppe im *m*-Isocymol betrifft, so hat Kelbe²⁾ das letztere mit dem aus Toluol, Isopropyljodid und Aluminiumbromid erhaltenen Kohlenwasserstoff identificirt und dadurch wahrscheinlich gemacht, dass im *m*-Isocymol nicht die normale, sondern die Isopropylgruppe vorhanden sei. Derselbe Schluss scheint sich mit Bestimmtheit aus meinen Beobachtungen, nämlich daraus zu ergeben, dass durch Oxydation des *m*-Isocymphenols in der Kalischmelze die notorisch Isopropyl enthaltende Cumophenolcarbonsäure entsteht.

Seitdem indess kürzlich von Widman³⁾ eine Umwandlung von Normalpropyl zu Isopropyl in der Kalischmelze beobachtet wurde, ist jener Rückschluss von dem Propyl der Cumophenolcarbonsäure auf dasjenige des *m*-Isocymphenols und des *m*-Isocymols selber nicht mehr zulässig.

¹⁾ Diese Berichte XV, 41.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 27.

³⁾ Diese Berichte XIX, 252.