

stellten Bedingungen nicht constatiren können, da bei der Einwirkung der salpetrigen Säure zuerst das eben beschriebene Diazoderivat entsteht, und dann sich braune Produkte bilden, deren Zusammensetzung sich bei Weitem nicht der eben erwähnten Formel nähert. Ich werde hierauf später noch zurückkommen, indem ich für jetzt bemerke, dass das von mir beschriebene Diazodiamidonaphtalin sich sowohl mit Säuren, als mit Basen verbindet; jedoch sind alle diese Verbindungen von sehr unbeständiger Natur. Ich behalte mir jedoch vor, noch festzustellen, wie die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Salze des oben beschriebenen Diazoderivates vor sich geht, und ebenso, ob es möglich ist, das letzte Wasserstoffatom im Amid und 2 weitere Wasserstoffatome der Säure durch ein zweites Stickstoffatom zu ersetzen; gleichzeitig erlaube mir auch zu bemerken, dass ich einige aus diesem Körper resultirende Verbindungen dargestellt und untersucht habe. —

Salpetrige Säure oder salpetrigsaures Kali wirken auf die Base α -Diamidonaphtalin oder deren Salze in wässriger Lösung ein, bringen aber dabei keinerlei charakteristische Reactionen zuwege, und, wie auch die Verhältnisse gestaltet seien, man erhält immer einen braunschwarzen, sich in Flocken absetzenden Körper.

Lissabon, Laboratorium der polytechn. Schule, den 19. Febr. 1874.

98. C. Hell und A. Wittkind: Synthese der Tetramethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 11. März.)

Vor einiger Zeit hatte der Eine von uns in diesen Berichten ¹⁾ Versuche mitgetheilt, welche ihn zur Synthese eines Korksäureäthylesters geführt hatten. Wie vergleichende Untersuchungen, die demnächst veröffentlicht werden sollen, gezeigt haben, ist die so dargestellte Korksäure nicht identisch mit der, welche durch Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure erhalten wird. Dieses Ergebniss hat, wie leicht erklärlich, das Interesse gesteigert, über die Natur der Oxydationskorksäure näheren Aufschluss zu erhalten, und wir glaubten, dieses Ziel am sichersten dadurch zu erreichen, dass wir die Synthese anderer theoretisch möglicher Korksäuren versuchten, um durch ein vergleichendes Studium die Identität oder Isomerie festzustellen. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde die vorliegende Arbeit unternommen, als deren Resultat wir eine weitere mit der Korksäure isomere Säure, die Tetramethylbernsteinsäure, zu verzeichnen haben. Wir haben da-

¹⁾ Diese Ber. VI, 28.

bei dieselbe Reaction, die bei der gebromten Normalbuttersäure in so einfacher Weise den Erwartungen entsprochen, die Einwirkung von feinvertheiltem Silber, auch auf den Monobromisobuttersäureäthylester ausgedehnt.

Die zu unsern Versuchen verwendete Isobuttersäure war durch Oxydation des Gährungsbutylalkohols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt; der zwischen 149^o und 153^o siedende Theil derselben wurde mit einem Mol.-Gew. Brom in geschlossenen Röhren so lange auf ca. 140^o erhitzt, bis die dunkle Farbe des Broms verschwunden war und einer hellweingelben Platz gemacht hatte. Nach dem Aufblasenlassen der Röhren wurde ihr Inhalt in der bekannten Weise durch Lösen im mehrfachen Volumen Alkohol und Einleiten von trockenem Salzsäuregas in den Aethylester übergeführt und dieser durch oft wiederholte fractionirte Destillation gereinigt. Da über die Eigenschaften des Monobromisobuttersäureäthylesters nur unvollkommene Angaben existiren (Markownikoff¹⁾ hat nur die Eigenschaften der freien Säure angegeben), so haben wir uns bemüht, denselben vollkommen rein zu erhalten. Der Monobromisobuttersäureäthylester ist im reinen Zustande eine farblose, schwach lichtbrechende Flüssigkeit, die einen angenehmen, ätherischen, aber nicht an Früchte erinnernden Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack besitzt und überhaupt im Aeussern grosse Aehnlichkeit mit dem α -Brombuttersäureäthylester zeigt. Der Siedepunkt liegt jedoch bedeutend niedriger, 158—159^o C. bei 739.9 Bar.; das spec. Gew. ist etwas grösser, 1.328 bei 0^o und 1.300 bei 19.5^o C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Die Analyse lieferte gut stimmende Zahlen:

C = 37.2 pCt. statt 36.9 pCt;

H = 5.9 pCt. statt 5.64 pCt.; Br 41.2 pCt. statt 41.03 pCt.

Zur Ueberführung in den betreffenden Korksäureäthylester wurde derselbe mit etwas mehr als der berechneten Menge feinvertheilten Silbers in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden auf 120 bis 130^o erhitzt. Wie schon an der Farbenänderung des Silbers erkannt werden konnte, hatte bei dieser Temperatur die Reaction stattgefunden. Der flüssige Inhalt des Rohrs, in welchem kein Druck zu bemerken war, wurde hierauf durch Absaugen und Waschen mit Aether vom Bromsilber getrennt, der Aether auf dem Wasserbad abdestillirt und der Rückstand, welcher sich vollkommen bromfrei erwies, mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt destillirt. Hierbei ging die grössere Hälfte der Flüssigkeit unter 200^o, etwa ein Viertel zwischen 200 und 250^o und der Rest oberhalb dieser Temperatur über. Diese Beobachtungen weichen wesentlich ab von denen, welche der Eine von uns früher bei der Einwirkung von feinvertheiltem Silber

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 153, 230.

auf Jodmethyl und α -Brombuttersäureäthylester gemacht hatte ¹⁾. Während damals der Destillationsantheil, welcher unter 200° überging, höchst unbedeutend war und die Hauptmasse zwischen 230 und 240° überdestillirte, hatte dieses Mal fast das umgekehrte Verhältniss stattgefunden. Da nun beide Mal unter denselben Versuchsbedingungen operirt, nur dieses Mal das Methyljodür als unwesentlich für die Reaction weggelassen wurde, so musste der Grund der schlechten Ausbeute gerade in der Abwesenheit des Methyljodürs zu suchen sein. Wenn dasselbe auch keinen directen Antheil an der Reaction nahm, so schien es doch dadurch zu wirken, dass es als Verdünnungsmittel eine weitergehende Zersetzung des Reactionsproductes verhütete. In der That zeigte es sich auch, dass, als wir gleichzeitig mit dem Ester etwas Methyljodür in die Röhre brachten, die Ausbeute an über 200° siedenden Producten wesentlich erhöht wurde.

Aus dem zwischen 200 und 250° siedenden Antheil der Destillation liess sich durch wiederholtes Fractioniren ein Product isoliren, welches constant zwischen 230 und 231° (uncorr.) siedete, und das bei der Analyse die Zusammensetzung eines Korksäureäthylesters ergab:

C = 62.3 pCt. statt 62.6 pCt.; H = 9.8 pCt. statt 9.6 pCt.

Der ganzen Bildungsweise nach ist dasselbe als der Aethylester der Tetramethylbernsteinsäure zu betrachten. Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von angenehmem, ätherischem Geruch und scharfem Geschmack, welche unmerklich schwerer als Wasser (spec. Gew. = 1.012 bei 0° und 1.0015 bei 13°.5) ist und den oben angegebenen Siedepunkt besitzt. Durch alkoholisches Kali wird es leicht verseift. Zu gleicher Zeit scheint jedoch, zum Theil wenigstens, eine weitergehende Zersetzung stattzufinden; denn wird nach einstündigem Kochen mit alkoholischem Kalihydrat der Alkohol durch Destillation entfernt, so lässt sich der alkalischen Flüssigkeit, auch wenn ganz reiner Ester dem Verseifungsprocess unterworfen wird, durch Aether eine nicht unbedeutliche Quantität eines nicht sauren und durch Kali nicht weiter verändert werdenden Oels, das unmerklich schwerer als Wasser und mit demselben nicht mischbar ist, entziehen, über dessen Natur wir wegen zu geringen Materials noch keine Andeutungen zu geben vermögen. Die durch wiederholtes Schütteln mit Aether vollkommen von diesem öligen Körper befreite Lösung wird nun mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf's Neue mit Aether geschüttelt. Derselbe entzieht jetzt der Lösung die Säure, welche nach dem Verdunsten des Aethers krystallisirt und zunächst durch Absaugen und Pressen zwischen Filtrirpapier von einer geringen Menge einer schwarzen Substanz getrennt, schliesslich durch dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein erhalten werden kann. Die

¹⁾ A. a. O. S. 29.

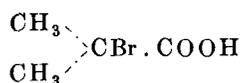
Tetramethylbernsteinsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, harten, häufig kuglig zusammengeballten Aggregaten, welche aus quadratischen Tafeln mit aufgesetzten Pyramiden zu bestehen scheinen. Sie schmilzt constant bei 95° und erstarrt nur wenige Grade unterhalb dieser Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie nicht flüchtig, in höchst geringem Masse bei 100° , bei höherer Temperatur dagegen sublimirt sie ohne Zersetzung in leichten, breiten, federförmigen Blättchen, welche noch denselben Schmelzpunkt, wie die nicht sublimirte Säure besitzen. Sie ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser äusserst leicht, in kaltem Wasser dagegen schwerer löslich. 100 Theile Wasser von 11° lösen 2.2 Theile Säure auf. Das Ammonium-, Kalium-, Natriumsalz sind ungemein leicht löslich und deshalb schwer krystallisirt zu erhalten. Beim Verdunsten des Ammoniumsalzes auf dem Wasserbade bleibt eine in Wasser schwer lösliche Substanz zurück, welche ein saures Salz oder die freie Säure selbst zu sein scheint. Das Barium-, Calcium-, Bleisalz sind weisse voluminöse Niederschläge, das Kupfersalz ist ein bläulich-grüner Niederschlag.

Das Silbersalz (55.4 pCt. Ag statt 55.6 pCt. Ag), durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten, ist ein rein weisser, pulveriger Niederschlag, der sich am Lichte sehr rasch bräunt. Es ist sehr schwer löslich in Wasser: 10000 Theile H_2O von 10° lösen etwa 4 Theile des Salzes auf.

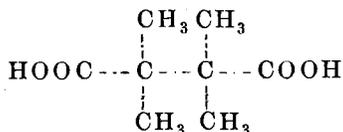
Vergleicht man die oben angegebenen Eigenschaften der Tetramethylbernsteinsäure mit denen der Oxydationskorksäure, so bemerkt man solche charakteristische Unterschiede, dass an eine Identität der beiden Säuren gar nicht zu denken ist. Die Oxydationskorksäure krystallisirt in Nadeln, schmilzt nach den Angaben von Arppe ¹⁾, die wir auch bestätigen können, bei 140° ; sie ist in Aether schwer löslich; von Wasser lösen 100 Theile nur 0,5 Theile Säure auf. Das Silbersalz ist so unlöslich, dass in einer Lösung desselben durch Salzsäure nur ein schwaches Opalisiren hervorgebracht wird. Der Aethylester der Korksäure siedet, in demselben Apparat und mit demselben Thermometer bestimmt, bei $260 - 266^{\circ}$, also 30° höher, als der unserer Säure. Diese wenigen Angaben werden genügen, um die Thatsache über jeden Zweifel zu erheben, dass zwischen der Tetramethylbernsteinsäure und der Korksäure nur der Fall einer Isomerie vorliegt.

Was die Constitution der Tetramethylbernsteinsäure anbelangt, so haben wir dieselbe schon durch ihren Namen angedeutet. Berücksichtigt man, dass Markownikoff das durch directe Einwirkung von Brom auf Isobuttersäure entstehende Monobromsubstitutionsprodukt als α -Bromisobuttersäure von der Zusammensetzung

¹⁾ Chem. Centr. 1865, 209.



nachgewiesen hat, und dass die Einwirkung des feinvertheilten Silbers am ungezwungensten erklärt wird, wenn man annimmt, die durch den Austritt von Brom in 2 Mol. Gew. freigewordenen Kohlenstoffaffinitäten verbinden sich gegenseitig, so glauben wir, für den Namen Tetramethylbernsteinsäure und für die Formel



volle Berechtigung zu haben.

Die Constitution der Oxydationskorksäure ist dadurch allerdings noch nicht erklärt, aber doch in bedeutend engere Grenzen eingeschränkt worden. Da nun auch die aus der α -Brombuttersäure erhaltene Säure, welcher wir den Namen Diäthylbernsteinsäure beilegen zu dürfen glauben, gleichfalls nicht identisch mit der Korksäure ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch eine Propylmethyl und eine Butylbernsteinsäure nur isomer mit derselben sind, und dass die Korksäure überhaupt in die Reihe der normalen Kohlenstoffverbindungen, d. h. solcher, welche die Kohlenstoffatome in einer fortlaufenden Kette verbunden enthalten, gehört. Der hohe Schmelzpunkt derselben und der hohe Siedepunkt ihres Aethylesters scheint wenigstens für diese Annahme zu sprechen.

Wir werden uns auch in Zukunft mit Synthesen von Korksäuren beschäftigen und hoffen, unsere hier ausgesprochenen Vermuthungen experimentell begründen zu können.

99. F. Fittica: Ueber das aus normalem Propylbromür und krystallinischem Bromtoluol dargestellte synthetische Cymol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. März.)

Im Jahre 1868 stellten Fittig, Schaeffer und König¹⁾ ein Propylmethylbenzol von dem Siedepunkte 178° aus normalem Propylbromür, Bromtoluol und Natrium nach der Fittig'schen Reaction dar. Aus demselben konnte durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure Paratoluylsäure und aus dieser mittelst Chromsäure Terephtalsäure erhalten werden. Da das Cymol aus Campher gleichfalls die-

¹⁾ Annalen Bd. 145, S. 334.