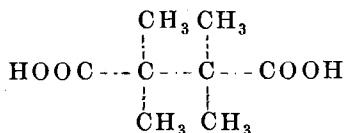


nachgewiesen hat, und dass die Einwirkung des feinvertheilten Silbers am ungezwungensten erklärt wird, wenn man annimmt, die durch den Austritt von Brom in 2 Mol. Gew. freigewordenen Kohlenstoffaffinitäten verbinden sich gegenseitig, so glauben wir, für den Namen Tetramethylbernsteinsäure und für die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

selben Oxydationsproducte gab, so war dadurch der Nachweis geführt, dass die relative Stellung der Seitenketten Methyl und Propyl in beiden Cymolen dieselbe war. Die Frage aber, ob in beiden Körpern dasselbe Propyl fungire oder nicht, wurde nicht zugleich erledigt, und zwar deshalb nicht, weil das von Fittig, Köbrich und Jilke¹⁾ früher aus dem Camphercymol dargestellte Trinitrosubstitutionsprodukt aus dem synthetischen Cymol nicht wiedergewonnen werden konnte.

Meine letzten Arbeiten über die Cymole aus Campher, Ptychotis-Oel und Thymol²⁾, welche durch die Feststellung der völligen Identität unter sich kürzlich ihren Abschluss fanden, haben mir die Frage, welches von den beiden möglichen Propylen seinen Platz in diesen Cymolen behaupte, sehr nahe gelegt. Es schien mir sehr wahrscheinlich, dass das Camphercymol und damit zugleich die anderen Cymole (Normal-) Propylmethylbenzole seien. Dass Fittig im Jahre 1868 dies nicht bestätigt fand, vielmehr sich der Ansicht zuneigte, dass das Camphercymol als Isopropylmethylbenzol zu betrachten sei, war mir deshalb nicht auffallend, weil zu der Zeit, als die Fittig'schen Versuche ausgeführt wurden, das krystallinische, bei 28° schmelzende Parabromtoluol (von Wallach³⁾ im Jahre 1869 dargestellt) noch nicht bekannt war. Es wurde deshalb unzweifelhaft mit unreinem Material gearbeitet. Meine hier kurz zu beschreibenden Versuche, die mittelst aus Alkohol umkrystallisirtem reinem Parabromtoluol ausgeführt worden sind, haben nun entschieden, dass in den unter sich identischen Cymolen das normale Propyl fungirt.

Der zur Verwendung kommende normale Propylalkohol war aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen. Er besass den richtigen Siedepunkt und wurde durch Brom und Phosphor in Bromür übergeführt. Die bei 71° siedenden Antheile des Productes der Einwirkung kamen zur Anwendung. Das krystallinische Bromtoluol war durch langsames Eintropfenlassen von Brom in mit etwas Jod versetztes abgekühltes Toluol, Reinigen der Masse mit Kali und Schwefelblumen und Rectification bereitet. Durch den Jodzusatz vermeidet man die Bildung des lästigen Brombenzyls fast ganz, erhält somit auch reichlichere Ausbeute.

Die gemischten Bromüre wurden dann in Aether gegossen, in welchen vorher Natriumscheiben eingetragen waren. Die Einwirkung ging bei 0° vor sich. Nach beendigter Operation wurde der Aether auf dem Wasserbade entfernt, das Produkt der Einwirkung aus dem Oelbade vom Bromnatrium abdestillirt und rectificirt bis zum Siedepunkte 175 — 176°. Der so gewonnene Körper bestand aus einem wasserhellen Oel von schwachem, angenehmen Geruch, dessen Ver-

¹⁾ Annalen Bd. 145, S. 129.

²⁾ Diese Ber. VI, S. 938.

³⁾ Doctordissertation, Göttingen.

brennung gut stimmende Zahlen für die Formel $C_{10}H_{14}$ gab. Die Oxydation desselben mit Salpetersäure lieferte die bei 176° schmelzende Paratoluylsäure und diejenige mit Chromsäure Terephtalsäure.

Etwa 8 Grm. des Kohlenwasserstoffs habe ich in auf 50° erwärmte Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. getropfelt, ganz auf dieselbe Weise, wie dies bei dem Camphercymol und den Cymolen aus Ptychotis-Oel und Thymol¹⁾ geschah. Nach dem Eingiessen des sauren Gemisches in Wasser und Auswaschen des untergesunkenen Oels mit Sodalösung, wurde das Letztere mit Wasserdampf destillirt. Das übertriebene Oel, welches in Wasser untersank, zeigte die Eigenschaften des α -Mononitrocymols und gab bei der Verbrennung mit vorgelegtem Kupfer und bei der Stickstoffbestimmung befriedigende Resultate für die Formel $C_{10}H_{13}NO_2$. — Der Rückstand vom Destillate war zwar gering; aber durch Kochen mit Alkohol entstanden daraus Krystalle, welche in Letzterem schwer löslich waren und aus demselben sternförmig vereinigt krystallisirten. Sie zeigten den Schmelzpunkt bei 125° , wodurch sie sich als das von Landolph²⁾ und später von mir²⁾ beschriebene feste Mononitrocymol charakterisirten. Ich habe übrigens gefunden, dass der letztere Körper aus dem synthetischen Cymol nicht erhalten wird, wenn man nicht vorschriftsmässig nitriert und aus der Rohmasse sorgfältig das flüssige Mononitrocymol abdestillirt.

Das Letztere wurde noch zur weiteren Feststellung seiner chemischen Natur mittelst Chromsäure in die Mononitrotoluylsäure übergeführt. Dieselbe zeigte sich identisch mit der Landolph'schen β -Mononitrotoluylsäure³⁾, die, ohne zu schmelzen sublimirt werden kann, und die meinen vergleichenden Untersuchungen zufolge⁴⁾ je aus den drei α -Mononitrocymolen des Camphers, des Ptychotis-Oels und des Thymols entsteht.

Durch die Identität der zwei charakteristischen Mononitrosubstitutionsproducte des synthetischen Cymols mit denen des Camphercymols und mithin der Cymole aus Ptychotis-Oel und Thymol ist in den beschriebenen Untersuchungen zur Genüge festgestellt, dass die drei Letzteren Normalpropylmethylbenzole sind, in welchen, wie früher dargethan ist, Methyl und Propyl die Parastellung einnehmen.

1) Diese Ber. VI, S. 940.

2) Diese Ber. VI, S. 936 und 938.

3) Diese Ber. VI, S. 936.

4) Diese Ber. VI, S. 938.