

Der andere Körper war nach vielen fraktionirten Destillationen eine bei 216—218° siedende, ölige, farblose, am Licht schwach gelblich werdende und in wässrige Kalilauge unlösliche Flüssigkeit.

Bei der Verbrennung gab sie Zahlen, die uns über die Formel zweifelhaft liessen:

	Berechnet für		Gefunden.			
C ₁₀	80.00	C ₁₀	78.9	C	79.56	79.15
H ₁₄	9.33	H ₁₆	10.5	H	9.95	10.32
O		O				

Berücksichtigt man die Unlöslichkeit dieses Körpers in wässriger Kalilauge, so ist es wahrscheinlich, dass er kein Oxycymol — welches sich wegen seiner phenolartigen Natur darin lösen würde — sondern ein kampherartiger Körper ist.

Beim Erhitzen und späteren Destilliren mit Schwefelphosphor bildet sich aus diesem Körper reichlich Cymol, welches nach weiterer Reinigung bei 174 — 175° siedet und bei der Verbrennung folgende Werthe gab:

	Berechnet für	Gefunden.
C ₁₀	89.55	89.28
H ₁₄	10.45	10.87.

Dann wurde dies Cymol noch in seine Sulfosäure übergeführt und aus dieser das Bariumsalz (C₁₀ H₁₃ SO³)₂ Ba + 3 H₂O dargestellt und analysirt; die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

Das ätherische Oel von Eucalyptus globulus ist demnach ein Gemenge von

1. einem bei 150—151° siedendem Terpene,
2. einem zweiten, höher, bei etwa 172 — 175° siedendem Terpene,
3. Cymol,
4. einem sauerstoffhaltigen Körper, der zum Cymol in naher Beziehung steht.

Das unter 2. angeführte Terpen und das Cymol bilden den Hauptbestandtheil des Eucalyptusöles, vielleicht neunzehntel des Ganzen, und in diesem Hauptbestandtheile verhält sich seiner Menge nach das Terpen zum Cymol wie 2 : 1.

Göttingen, 1874.

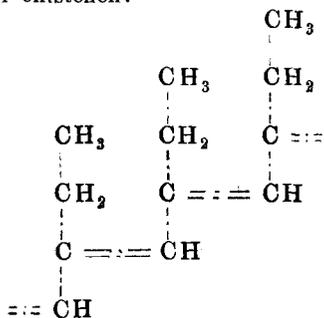
415. Oscar Jacobsen: Condensation höherer Ketone.

(Eingegangen am 30. October.)

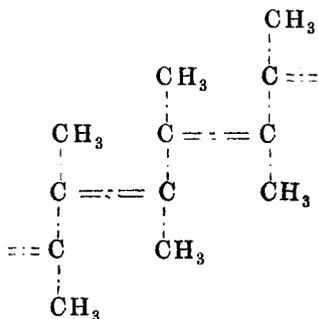
Wenn man von der Baeyer'schen Hypothese über die Bildung des Mesitylens aus Aceton ausgeht, so erscheint auf zweierlei Weise auch aus höheren Ketonen die Entstehung von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_n H_{2n-6} construierbar.

In allen Fällen ist die erste Bedingung für die Bildung solcher Benzolderivate, dass der in Form von Wasser austretende Wasserstoff sich von solchen Kohlenstoffatomen trennt, die in dem betreffenden Keton der Carboxylgruppe benachbart sind. —

Einerseits liegt nun die Möglichkeit vor, dass hierbei ausschliesslich die Endgruppe CH_3 solcher Wasserstoffausgabe fähig ist. In diesem Falle ist die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe nur aus solchen Ketonen zu erwarten, welche wenigstens an einer Seite des Carboxyls nur die Methylgruppe enthalten. Die entstehenden Kohlenwasserstoffe werden dann drei symmetrisch gelegene Seitenketten, nämlich dreimal das kohlenstoffreichere Alkoholradical des Ketons enthalten müssen. Auf diese Weise kann z. B. aus dem Methyläthylketon Triäthylbenzol entstehen:



Andrerseits wäre auch eine solche Condensation höherer Ketone nicht undenkbar, bei welcher aus einer dem Carboxyl benachbarten Zwischengruppe CH_2 der Wasserstoff austräte. Dann wäre die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe nicht auf Methylketone beschränkt, und zwar würden Kohlenwasserstoffe mit sechs gleichartigen oder abwechselnd gleichartigen Seitenketten, aus dem Methyläthylketon z. B. Hexamethylbenzol, entstehen können:



Endlich wird, welche Condensationsweise auch die thatsächlich richtige sein mag, die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit ungleichartigen Seitenketten dadurch ermöglicht, dass bei Anwendung

eines Gemenges von zwei oder drei verschiedenen Ketonen diese sich gemeinsam an der Condensation zu einem Kohlenwasserstoffmolekül betheiligen können.

Bei meinen Versuchen, die bekannten „Brüder zu den aromatischen Körpern“ etwas zu verbreitern, bin ich von einem Falle dieser letzteren, complicirteren Art ausgegangen, nämlich von der Condensation eines Gemenges von Methyläthylketon mit gewöhnlichem Dimethylketon.

Einstheils durfte ich hoffen, hierbei mit möglichst geringen Mengen des immerhin schwer zu beschaffenden höheren Ketons zu einem Resultat zu gelangen, und ausserdem hatte ich Grund zu der Annahme, dass ich einen durch Condensation aus gewöhnlichem Aceton und Methyläthylketon entstandenen Kohlenwasserstoff schon einmal unter Händen gehabt hatte.

Als ich nämlich für eine Arbeit über mesitylenschwefelsaure Salze grössere Mengen Mesitylen darstellte, erhielt ich als Nebenproduct in geringer Quantität einen bei etwa 200° siedenden Kohlenwasserstoff. Nach der Analyse des Baryumsalzes¹⁾ seiner Sulfosäure glaubte ich ihn für ein Tetramethylbenzol halten zu müssen. Auch Fittig und Brückner²⁾ erhielten später bei der Mesitylenbereitung einen bei 194—196° siedenden Kohlenwasserstoff, für den sie die Formel $C_{10}H_{14}$ für wahrscheinlich hielten, und H. Rose³⁾ bestätigte wenigstens, dass beim Auflösen rohen Mesitylens in erwärmter rauchender Schwefelsäure in geringer Menge eine Sulfosäure entstehe, die ein schwer lösliches Baryumsalz gebe.

Ich habe bei späteren Darstellungen des Mesitylens wiederholt beobachtet, dass bei Anwendung von ganz reinem Aceton keine Spur eines höheren Kohlenwasserstoffs gebildet wird, dass dagegen, wenn das Aceton höher siedende Verunreinungen enthielt, auch das daraus bereitete Mesitylen mit oft nicht unerheblichen Mengen höherer Kohlenwasserstoffe verunreinigt ist.

Da nun von Fittig⁴⁾ das Methyläthylketon als ein Bestandtheil des rohen Acetons nachgewiesen ist, so lag die Vermuthung nahe, dass jene höheren Kohlenwasserstoffe auf die oben dargelegte Weise aus Aceton und diesem Methyläthylketon entstanden sein möchten.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, habe ich ganz reines (vollständig zwischen 58 und 59.5° destillirendes) Aceton, mit Methyläthylketon gemischt, der Behandlung mit Schwefelsäure unterworfen, wie bei der Darstellung des Mesitylens. Zu den ersten kleineren Versuchen wurde das Methyläthylketon aus unreinem Aceton durch fractionirte Destillation, Waschen mit concentrirter Chlorcalciumlösung

1) Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 146, S. 101.

2) - - - Bd. 147, S. 44.

3) - - - Bd. 164, S. 54.

4) - - - Bd. 110, S. 17.

u. s. w. abgeschieden und so weit gereinigt, dass es zwischen 73 und 77° siedete. Nachdem sich hierbei die Bildung von drei höheren Homologen des Mesitylens bestätigt hatte, stellte ich grössere Mengen Methyläthylketon aus dem niedrigst siedenden Antheil des bei der Acetonfabrikation abfallenden Acetonöls dar, begnügte mich nun aber mit einem Grade der Reinheit, bei welchem dies Keton innerhalb der Temperaturgrenzen von 70 und 78° destillirte. 300 CC. dieses noch etwas unreinen Methyläthylketons wurden mit 1200 CC. reinem Dimethylketon und 700 CC. engl. Schwefelsäure vorsichtig gemischt und das Gemisch nach 24stündigem Stehen und Zusatz von Sand destillirt. Von dem mit Natronlauge gewaschenen Kohlenwasserstoffgemenge destillirte ein erheblicher Antheil (fast 55 CC.) erst nach dem Mesitylen bei 170—230°; durch die nun folgende wiederholte Destillation über Natrium wurde diese Menge allerdings erheblich vermindert. Beim Fractioniren ging mehr als die Hälfte zwischen 170 und 190° über, und aus dieser Fraction liess sich nach wiederholtem Schütteln mit wenig Schwefelsäure, die noch Mesitylen aufnahm, durch wiederholte Destillation ein constant zwischen 180 und 184° (corrigirt) siedender Kohlenwasserstoff isoliren. Die Analyse desselben ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$:

	Versuch.		Theorie.
Kohlenstoff	89.42	89.58	89.55
Wasserstoff	10.54	10.50	10.45.

Der Kohlenwasserstoff wurde durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.12 mit Rückflusskühler oxydirt. Dabei entstand als wesentliches Produkt eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure, welche nach dem Erhitzen mit Zinn und Salzsäure und weiterer Reinigung den Schmelzpunkt 164—166° zeigte und sich überhaupt an ihren Eigenschaften unzweifelhaft als Mesitylensäure erkennen liess. Die Analyse ergab:

	Theorie.	
Kohlenstoff	71.32	72.00
Wasserstoff	6.69	6.66.

Gleichzeitig wurde nur sehr wenig Uvitinsäure gebildet.

Jener Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ ist danach Dimethyläthylbenzol, in welchem die Seitenketten mit gleicher Gewissheit wie im Mesitylen die Stellung 1, 3, 5 einnehmen.

Dies Dimethyläthylbenzol siedet im ganz reinen Zustande (aus dem Baryumsalz seiner Sulfosäure abgeschieden) zwischen 180 und 182°. Es hat bei 20° das spec. Gew. 0.8644 (gegen Wasser von 4°) und erstarrt nicht beim Abkühlen auf -10° .

In kalter gewöhnlicher Schwefelsäure löst es sich nur langsam, so dass es beim Behandeln des rohen Mesitylens mit einem gleichen Volumen solcher Säure grösstentheils ungelöst bleibt. Es ist dagegen

leicht löslich in einem gelinde erwärmten Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure, und beim Erkalten scheidet sich ein Theil der entstandenen Sulfosäure in langen, farblosen Nadeln aus. Diese Sulfosäure bildet ein in kaltem und heissem Wasser ziemlich schwer lösliches Baryumsalz, welches sich beim langsamen Verdunsten der Lösung als eine lockere, aus perlmutterglänzenden Schüppchen bestehende Decke auf der Oberfläche absetzt. Das Salz ist wasserfrei; über 170° beginnt es, sich zu zersetzen. Eine Baryumbestimmung ergab 24.45 pCt. Ba; die Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2 Ba$ verlangt 24.33 pCt.

Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes ermöglicht eine sehr vollständige Trennung von etwa beigemengtem mesitylenschwefelsaurem Baryum und somit eine bequeme Reinigung des noch mit Mesitylen verunreinigten Dimethyläthylbenzols.

Das Tribromderivat dieses Kohlenwasserstoffs bildet sich beim Eintragen desselben in abgekühltes, überschüssiges Brom. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol, woraus es beim Erkalten in feinen, langen Nadeln krystallisiert. Es schmilzt bei 218° und sublimirt schon bei niedriger Temperatur; weit über 360° siedet es und destillirt ohne wesentliche Zersetzung.

Das Trinitrodimethyläthylbenzol, durch Einwirkung eines kalten Gemisches von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhalten, löst sich kaum in kaltem Alkohol; aus grossen Mengen heissen Alkohols krystallisiert es beim langsamen Erkalten in farblosen, glasartigen Nadeln; es ist sublimirbar, schmilzt bei 238° und verpufft schwach bei raschem Erhitzen.

Das hier beschriebene Dimethyläthylbenzol ist aus Dimethyl- und Methyläthylketon durch den ersten der oben als möglich bezeichneten Condensationsvorgänge gebildet; der zweite würde zu einem Tetramethylbenzol geführt haben.

Daraus war schon zu vermuthen, dass als noch höher siedender Kohlenwasserstoff gleichzeitig Methyläthylbenzol, vielleicht auch Triäthylbenzol entstanden sei. Diese Vermuthung bestätigte sich bei der Untersuchung des über 190° siedenden Antheils des Kohlenwasserstoffgemenges.

Durch Fractionirung liess sich daraus verhältnissmässig leicht ein bei $198-200^{\circ}$ siedender Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ abscheiden. Die Analyse desselben ergab:

		Theorie.
Kohlenstoff	89.21 pCt.	89.19
Wasserstoff	10.91 -	10.81.

Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.10 genügte, um bei längerem Kochen diesen Kohlenwasserstoff zu oxydiren. Dabei entstand als wesentliches Oxydationsprodukt Uvitinsäure. Nebenher war eine nur

sehr geringe Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure gebildet. Dieselbe zeigte nach dem Reinigen den Schmelzpunkt 145—148°. Zu einer Analyse reichte ihre Menge nicht aus, so dass ich es unentschieden lassen muss, ob hier eine Methyläthoxybenzoësäure, oder etwa aus noch anwesenden Spuren Dimethyläthylbenzols nur unreine Mesitylsäure gebildet war.

Das Methyläthylbenzol hat bei 20° das spec. Gewicht 0.8790 und siedet bei 198—200°. Sein Tribromderivat löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, woraus es beim Erkalten in feinen Nadeln krystallirt. Es schmilzt bei 206°.

Wesentlich aus diesem Methyläthylbenzol hat der Kohlenwasserstoff bestanden, den ich schon früher aus dem rohen Mesitylen gewann und für $C_{10}H_{14}$ hielt. Die Analyse des Baryumsalzes seiner Sulfosäure ¹⁾ ergab Zahlen, die in der That besser auf diese Zusammensetzung, als auf die a. a. O. fehlerhaft berechnete Zusammensetzung des entsprechenden Derivates eines $C_{10}H_{14}$ passen. Ebenso wird der von Fittig und Brückner erwähnte Kohlenwasserstoff mit dem (vielleicht nicht corrigirten) Siedepunkt 194—196° dieses Methyläthylbenzol gewesen sein.

Neben dem Mesitylen und den beiden genannten Homologen desselben war aus dem Gemisch der beiden Ketone — freilich in weit geringerer Menge — noch ein vierter Kohlenwasserstoff entstanden, der nach oft wiederholter Fractionirung bei 217—220° siedete. Seine Zusammensetzung stimmte nach einer Analyse genau auf die Formel $C_{12}H_{18}$; es wurden gefunden:

		Theorie.
Kohlenstoff	88.85	88.89
Wasserstoff	11.11	11.11.

In relativ reichlicherer Menge erhielt ich denselben Kohlenwasserstoff (und ebenfalls das Methyläthylbenzol) aus den über 65° übergegangenen Fractionen des rohen Acetons, welche das Methyläthylketon mit nur wenig Aceton gemischt enthalten. Dagegen war die Ausbeute eine unerwartet geringe, als ich möglichst reines Methyläthylketon für sich der Behandlung mit Schwefelsäure unterwarf. Aus 100 CC. dieses Ketons wurden kaum 3 CC. des zwischen 217° und 220° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten.

Die beim Kochen desselben mit verdünnter Salpetersäure entstandenen Säuren vermochte ich bei der geringen Menge meines Materials nicht rein darzustellen, namentlich nicht von den nitrirten Nebenprodukten vollständig zu befreien. Dagegen erhielt ich durch mehrstündiges Kochen mit Chromsäurelösung (1 : 8) eine kleine Menge Trimetasinsäure, die, wenn auch zur Analyse nicht ausreichend, doch ge-

¹⁾ Annal. der Ch. u. Ph., Bd. 146, S. 101.

nügte, um den Schmelzpunkt der Säure und die Unlöslichkeit des Baryumsalzes festzustellen.

Bei Berücksichtigung der gleichzeitigen Bildung von Dimethyläthyl- und Methyläthylbenzol kann kein Zweifel darüber bestehen, dass dieser letzte Kohlenwasserstoff symmetrisches Triäthylbenzol ist.

Ein Versuch, diesen Körper durch Darstellung des Baryumsalzes seiner Sulfosäure leichter rein zu gewinnen, führte nicht zum Ziel, da dieses Salz wie seine beiden niedrigeren Homologen ziemlich schwer löslich ist und ausserdem beim Erhitzen desselben mit Schwefelsäure starke Verkohlung eintritt.

Ich werde demnächst weitere Mittheilung darüber zu machen haben, dass auch andere Methylketone sich bei der Condensation durch Schwefelsäure in analoger Weise verhalten, wie das Methyläthylketon; — wenigstens habe ich dies für das Methylpropylketon bereits constatiren können.

Ausserdem beabsichtige ich, die Untersuchung auch auf die nicht der aromatischen Reihe angehörnden Condensationsprodukte der höheren Ketone auszudehnen.

Rostock, den 28. October 1874.

416. Eugen Demole: Zur Frage der Umlagerungen in der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 30. October.)

Die Frage, ob Hydrochinon und Brenzcatechin in einander übergehen können, ist häufig, sowohl bejahend als verneinend, beantwortet worden. Früher glaubte man, Protocatechusäure gebe bei der Destillation, je nach den Bedingungen, das eine oder andere Dioxybenzol; man weiss jetzt, dass diese Angabe irrig war, dass diese Säure nur Brenzcatechin und kein Isomeres zu liefern im Stande ist.

Ueberzeugt, dass eine der wichtigsten Aufgaben der Stellungenchemie in der Sonderung der zu Uebergängen benutzten Reactionen und der Entscheidung der Frage liege, ob Umwandlungen, wie die angedeutete wirklich vorkommen oder nicht, unternahm ich eine sorgfältige Prüfung der von Lautemann ¹⁾ herrührenden und seither noch nicht wieder untersuchten Angabe, dass die Oxysalicylsäure, wie man dies früher fälschlich von der Protocatechusäure behauptete, bei der Destillation die beiden erwähnten Dioxybenzole liefere.

Meine Versuche ergaben ein mir selbst im höchsten Grade überraschendes und unerwartetes Resultat. Erst nachdem ich dasselbe mit aller möglichen Vorsicht oftmals bestätigt, so dass es mir un-

¹⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. 120, p. 313.