

Aus gewöhnlichem, Methylalkohol enthaltenden Aceton erhält man bei der Bereitung des Mesitylens neben diesem ein Gemenge höher siedender Substanzen, welches sich durch fractionirte Destillation nicht in reine Verbindungen zerlegen lassen. Ein grosser Antheil dieses Gemenges destillirt nach häufigem Fractioniren über Natrium zwischen 240 und 250°. In diesem Antheil fand ich 88.84 pCt. Kohlenstoff und 11.14 pCt. Wasserstoff. Später erhält man immer dickflüssiger werdende Destillate, die sich an der Luft bräunen und eine blaue Fluorescenz annehmen. Bei der Destillation und der Rectification der zuletzt weit über 360° übergehenden Fractionen findet theilweise Zersetzung und reichliche Entwicklung von Acetylen statt. Die schliesslich zurückbleibende, harzartige Masse löst sich in Aether; Alkohol fällt aus dieser Lösung eine bräunlich gelbe, feste, amorphe Masse.

In der Bildung dieser verschiedenen Substanzen liegt ohne Zweifel ein Fall der Condensation von Alkoholen und aromatischen Kohlenwasserstoffen vor, wie sie Baeyer¹⁾ kennen gelehrt hat.

371. Oscar Jacobsen: Synthese des Cumols.

(Eingegangen am 9. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Wenn auch nach den Fittig'schen Untersuchungen das Cumol kaum anders denn als Isopropylbenzol aufgefasst werden kann, so fehlte es bisher doch an einer diese Auffassung bestätigenden Synthese des Kohlenwasserstoffs.

Die gewöhnliche Methode erwies sich als unanwendbar, weil das Isopropyljodid von Natrium schwer angegriffen wird; der zweite von Fittig in Aussicht getellte Versuch, aus Benzodichlorid und Zinkmethyl das Cumol darzustellen, scheint ebenfalls nicht zum Ziel geführt zu haben. Ebensowenig vermochte ich die Synthese aus Benzodichlorid und überschüssigem Methyljodid mittelst Natrium auszuführen.

Dagegen gelang es mir neuerdings, durch eine kleine Abänderung des gewöhnlichen Verfahrens aus Brombenzol und Isopropyljodid durch Natrium das Isopropylbenzol zu gewinnen und seine Identität mit dem Cumol festzustellen.

Ich brachte die blanken Natriumscheiben auf das Isopropyljodid und überschichtete dieses vorsichtig mit einer Auflösung der äquivalenten Menge Brombenzol in dem sechsfachen Volumen wasserfreien Aethers. Die Einwirkung verlief in der Kälte sehr langsam. Nach vier Tagen, während welcher eine allmähliche Mischung der Schichten

¹⁾ Diese Berichte IV, S. 224.

stattgefunden hatte, wurde der Aether einige Stunden lang im Sieden erhalten und dann abdestillirt. Später ging eine grosse Menge unzersetzten Isopropyljodids über und zuletzt viel Diphenyl; ausserdem aber wurde in geringerer Quantität eine Zwischenfraction erhalten, aus welcher sich durch oft wiederholtes Fractioniren über Natrium ein zwischen 145 und 155° siedender Antheil sondern liess. Bei Anwendung von 100 Grm. Isopropyljodid und nochmaliger gleicher Verarbeitung des zuerst unzersetzt gebliebenen Jodids betrug jener Antheil gegen 5 Grm.

Trotz dieser wenig befriedigenden Ausbeute liess sich an der schliesslich nahe bei 150° übergehenden kleinen Menge des entstandenen Kohlenwasserstoffs sehr leicht seine Identität mit dem Cumol aus Cuminsäure nachweisen. Der Kohlenwasserstoff wurde zu dem Zweck in Schwefelsäure gelöst und aus der so erhaltenen Säure ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Bariumsalz, sowie ein in der Kälte sehr leicht, in der Hitze aber wenig lösliches Strontiumsalz dargestellt, welche beide mit den betreffenden, sehr charakteristischen Cumolderivaten¹⁾ durchaus übereinstimmten.

Rostock, den 8. October 1875.

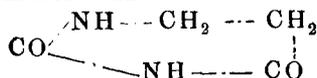
372. E. Mulder: Beitrag zur näheren Kenntniss von Derivaten des Harnstoffs und Guanidins.

(Eingegangen am 13. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Hydantoïn. Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff entsteht nach Baeyer²⁾ Hydantoïn. Um zu erfahren, ob diese Methode brauchbar sei, Barbitursäure und Alloxan darzustellen (durch Bereitung von Brom-β-Propionylharnstoff:

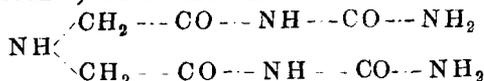


welcher durch alkoholisches Ammoniak in



umzusetzen wäre, damit letztere Verbindung mit Brom und Wasser Barbitursäure und Alloxan bilden könne), musste ich nothwendigerweise mich mit oben genannter Synthese von Baeyer näher bekannt machen.

Als Hauptprodukt³⁾ wurde dabei die Combination:



¹⁾ Vgl. Annal. d. Ch. 146, S. 88.

²⁾ Ann. Ch. Ph. 130, 157.

³⁾ Diese Ber. V, 1011; VI, 1015.