

VII. Die vorstehend motivirte Auffassung der Volumconstitution einer Reihe organischer Verbindungen ist eine so überaus einfache, dass sie sich zu weiterer Prüfung sicherlich geeignet erweist. Ich bin nicht der Meinung, dass damit das Wesen der Sache erschöpfend erfasst sei; aber es ist dadurch wenigstens ein Anlass gegeben, über die allfällige Condensation oder Expansion einzelner Elemente in verschiedenen chemischen Gruppen bestimmte Fragen durch das Experiment zu prüfen und zu weiterer Forschung anzuregen.

Auch in den Salzen der Fettsäurereihe prägt das Silber seine Stere 5.14 sehr genähert der ganzen Verbindung auf, wie ich dies für eine Reihe von Silberverbindungen in diesen Berichten (IX, 1889) dargelegt habe. Da auch der Kohlenstoff für sich als Graphit nach Poggendorff's Bestimmung  $s = 2.316$  und  $v = 5.14$  hat, so prägt sich demnach diesen organischen Verbindungen die gemeinschaftliche Stere des Silbers und Graphits auf. Sie waltet auch, wie ich schon hervorgehoben habe, im Chlorsilber  $= \text{Ag}_1^2 \text{Cl}_1^3 = 25.7 = 5 \times 5.14$ ; im Jodsilber  $= \text{Ag}_1^2 \text{J}_1^6 = 41.3 = 8 \times 5.14$ ; im Tellursilber  $= \text{Ag}_1^2 \text{Te}_1^4 = 41.1 = 8 \times 5.14$  u. s. w.

Dass sich auch die flüssigen Verbindungen bei entsprechenden Temperaturen in ganz analoger Weise auffassen lassen, darauf werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

Ich spreche schliesslich Hrn. Birnbaum meinen aufrichtigsten Dank aus, der mir zu diesen Untersuchungen die Hilfsmittel des Laboratoriums freundlich zur Verfügung stellte.

Karlsruhe, den 7. April 1877.

## 218. Oscar Jacobsen: Mittheilungen.

(Eingegangen am 29. April.)

### I. Ueber die Entstehung der Benzolkohlenwasserstoffe bei der trocknen Destillation.

Dass das Benzol und seine Homologen, soweit sie in den Theerölen vorkommen, hier nicht direct durch Spaltung der durch Hitze zerstörten Substanzen, sondern durch Wiederaufbau aus einfacheren Zersetzungsprodukten entstanden sind, wird schon durch die Mannigfaltigkeit der Materialien, welche bei der trocknen Destillation jene Kohlenwasserstoffe liefern, ausser Frage gestellt.

Für das Benzol selbst ist es nach der Berthelot'schen Synthese sehr wahrscheinlich, dass es auch bei der trocknen Destillation aus zunächst gebildetem Acetylen entsteht, von welchem ein der Condensation entgangener Rest unter den begleitenden Produkten thatsächlich auftritt.



nächst zu beschreibenden Methode im reinen Zustande daraus zu gewinnen. Andererseits habe ich kürzlich durch eine ausführliche Untersuchung des Theercumols<sup>1)</sup> die Abwesenheit des dritten Trimethylbenzols festgestellt, welches in der That nach obigem Schema sich nicht bilden kann.

Die Hypothese, dass jenes Schema die wirklich bei der trocknen Destillation verlaufenden Prozesse darstellt, erklärt also, dass jene sieben und zwar nur jene sieben Benzolkohlenwasserstoffe im Theeröl vorkommen. Es ist nämlich nach dieser Hypothese verständlich:

- 1) dass ausser dem Benzol nur solche Homologe desselben auftreten, deren Seitenketten aus Methylgruppen bestehen,
- 2) dass die im Theeröl vorkommenden Methylbenzole die Stufe der Triderivate nicht überschreiten,
- 3) dass auch von den drei möglichen Trimethylbenzolen nur Mesitylen und Pseudocumol vorhanden sind,
- 4) dass dagegen alle drei Xylole im Theeröl vorkommen.

Unter den gasförmigen Produkten, welche gleichzeitig mit jenen Kohlenwasserstoffen durch trockene Destillation gebildet werden, ist freilich das Allylen bisher nicht beobachtet worden. Es mag das aber nur darin seinen Grund haben, dass das Allylen weniger leicht der Condensation entgeht, als das Acetylen, und dass es in kleinen Mengen neben dem letzteren schwer zu erkennen ist.

## II. Ueber das Phoron-Cumol.

Das Phoron-Cumol wurde zuerst von Gerhardt und Liès-Bodart<sup>1)</sup> durch Erhitzen ihres aus Camphersäure gewonnenen Phorons mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt. Fittig<sup>2)</sup> erhielt später denselben Körper aus dem Aceton-Phoron. Die Einwirkung von Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff gab ihm eine Säure, die er für Nitrobenzoëssäure hielt. Er glaubte daher, die Identität des Kohlenwasserstoffs mit dem eigentlichen Cumol bestätigen zu können und hob hervor, dass also aus dem Aceton eine aromatische Säure dargestellt werden könne.

Zu einer Zeit, wo das Mesitylen noch nicht den sogenannten aromatischen Substanzen zugezählt wurde, musste jene Beobachtung in der That von grösstem Interesse erscheinen. Während aber später die Bildung des Mesitylens aus dem Aceton von Baeyer in einfacher und eleganter Weise gedeutet werden konnte, blieb es völlig unerklärt, wie aus dem Aceton Cumol, d. h. Propyl- oder Isopropylbenzol entstehen könne. Sogar die Thatsache selbst, dass überhaupt ein Kohlenwasserstoff  $C_9H_{12}$  durch Wasserentziehung aus dem Phoron erhalten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. 184, p. 179.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 72, 294.

<sup>2)</sup> Ebendas. 112, 313.

werde, schien nicht zweifellos festzustehen, seitdem Baeyer<sup>1)</sup> weder durch Phosphorsäureanhydrid, noch durch Zinkchlorid den Körper erhalten konnte. Bald darauf habe ich<sup>2)</sup> freilich die Existenz des Phoron-Cumols bestätigen können, ohne aber damals zur Frage über die Constitution desselben Beiträge zu liefern.

Immerhin kann ich an eine damals gemachte Beobachtung anknüpfen, um jetzt über die Natur des Phoron-Cumols Aufschluss zu geben.

Von der Sulfonsäure dieses Kohlenwasserstoffs gab ich nämlich an, dass sie bei langsamem Verdunsten ihrer Lösung in mikroskopischen Würfeln „also wie die Isocumolschwefelsäure“ krystallisire. Die Salze jener Sulfonsäure fand ich allerdings von denen der „Isocumolschwefelsäure“ verschieden. Da aber, wie jetzt bekannt ist, die so bezeichnete Säure aus der Sulfonsäure des Mesitylens und derjenigen des Pseudocumols bestand und nur die letztere in Würfeln krystallisirt, so war es nunmehr denkbar, dass das Phoroncumol geradezu mit dem Pseudocumol identisch sei, oder aus einem Gemenge desselben mit andern Kohlenwasserstoffen bestehe.

Um dies zu entscheiden, habe ich neuerdings grössere Mengen von ganz reinem, krystallisirten Aceton-Phoron mit Phosphorsäureanhydrid behandelt.

Die Uebelstände, welche mich früher bewogen, dem Zinkchlorid als Wasserentziehungsmittel den Vorzug zu geben, sind hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass das Phosphorsäureanhydrid zusammenballt und dem Phoron eine verhältnissmässig kleine Berührungsfläche bietet. Man vermeidet dies vollständig, wenn man das Anhydrid zunächst durch Schütteln mit etwa der doppelten Menge ausgeglühtem Quarzsand und dann erst mit dem Phoron vermischt. Ich wandte auf je 100 Gr. Phoron ungefähr 75 Gr. Phosphorsäureanhydrid an.

Das Gemenge wurde im Sandbade langsam erhitzt, bis schliesslich auch bei starkem Feuer nichts mehr überging.

Bei der Fractionirung des Destillats ging ein sehr geringer Antheil schon unter 100° über. In diesem Antheil liess sich durch Natriumbisulfit Aceton nachweisen. Das Thermometer stieg dann rasch über 130°. Zwischen 130 und 145° wurde eine kleine, aus Kohlenwasserstoffen bestehende Fraction aufgefangen. Weit aus die grösste Menge der entstandenen Kohlenwasserstoffe folgte dann zwischen 150 und 170°. Nach zweimaliger Fractionirung dieses Antheils destillirte er fast vollständig zwischen 158 und 168°.

Ein Theil des soweit gereinigten Phoron-Cumols wurde in ein Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen,

<sup>1)</sup> Ebendas. 140, 303.

<sup>2)</sup> Ebendas. 146, 103.

und die entstandenen Trinitroderivate aus Benzol krystallisirt. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle schmolzen genau bei 184—185°, wie reines Trinitropseudocumol, der Schmelzpunkt der späteren Krystalle lag zwischen 179 und 183°. Mesitylen war also nicht vorhanden gewesen.

Den grösseren Theil des Phoron-Cumols schüttelte ich mit gewöhnlicher Schwefelsäure, worin er sich leicht und vollständig löste. Die Lösung, vorsichtig mit etwas Wasser versetzt, gab die charakteristischen Würfel der wasserhaltigen Pseudocumolschwefelsäure. Die Sulfonsäure wurde, ohne von der Mutterlauge getrennt zu werden, in ihr Natriumsalz übergeführt, hieraus das Chlorid und aus diesem das Amid dargestellt. Das letztere schmolz bei 174—176° und zeigte überhaupt alle Eigenschaften des früher von mir beschriebenen Pseudocumolsulfamids. Die alkoholische Mutterlauge von seinen ersten Krystallisationen wurde sorgfältig weiter verarbeitet. Sie gab keine Spur des leicht erkennbaren Mesitylensulfamids oder eines anderen Isomeren, dagegen in kleiner Menge ein nach dem Umkrystallisiren nahe über 130° schmelzendes Amid. Dasselbe Amid wurde reichlicher aus dem bei 130—145° aufgefangenen Antheil des ursprünglichen Destillats erhalten. Es stimmte überein mit dem von mir <sup>1)</sup> beschriebenen Amid der einen Metaxyloisulfonsäure. Der daraus durch Erhitzen mit Salzsäure abgeschiedene Kohlenwasserstoff gab in der That ein Trinitroderivat, dessen Schmelzpunkt zwischen 172 und 175° lag.

Um die Identität des Phoron-Cumols mit dem Pseudocumol völlig sicher zu constatiren, habe ich aus dem bei 174—176° schmelzenden Sulfamid den reinen Kohlenwasserstoff dargestellt und diesen durch Schütteln mit einer warmen Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt. Aus der entfärbten Lösung wurde durch Salzsäure eine krystallinische Säure gefällt und aus dieser das Zinksalz dargestellt. Es zeigte die sehr charakteristische Eigenschaft des xyloidinsäuren Zinks, sich in der Kälte sehr leicht, in der Hitze fast gar nicht zu lösen.

Danach ist also das bisher sogenannte Phoron-Cumol identisch mit dem Pseudocumol. Als Nebenprodukt tritt bei seiner Bildung eine kleine Menge Metaxylois auf, — möglicherweise auch eine noch kleinere von den anderen Xylolen. Mesitylen wird bei der Behandlung des Phorons mit Phosphorsäureanhydrid oder Zinkchlorid durchaus nicht gebildet.

Man kann somit durch Condensation des Acetons nicht nur reines Mesitylen, sondern auch das zweite bekannte Trimethylbenzol ohne Beimischung des andern gewinnen. Es leuchtet ein, dass danach die Bildung des Mesitylens aus Aceton nicht mehr als Beweis für die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, S. 187.

Symmetrie des Mesitylens herangezogen werden könnte, die glücklicherweise jetzt von Ladenburg auf anderem Wege festgestellt ist.

Von Interesse musste es nun erscheinen, in der schon von Claisen <sup>1)</sup> angegebenen Weise Mesitylen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetophoron darzustellen und dasselbe auf etwaige Beimengung von Pseudocumol zu untersuchen.

Zu dem Zweck wurden 100 Grm. Phoron mit 80 Grm. gewöhnlicher Schwefelsäure und Sand zu einem dünnen Brei gemengt. Die Masse erwärmte sich langsam von selber, so dass es nur geringer Wärmezufuhr bedurfte, um die Destillation beginnen zu lassen. Sobald dieselbe eintrat, wurde die Erhitzung unterbrochen, und es destillirten nun mit regelmässigem Gang zunächst etwa 10 Grm. fast reinen Acetons über. Als nach dem Aufhören der Destillation weiter erhitzt wurde, trennte sich das nunmehrige Destillat sofort in eine wässrige und eine ölige Schicht. Aus der letzteren wurde die bei 158—168° übergehende Fraction gesondert und in das Amid der Sulfonsäure verwandelt. Es entstand ausschliesslich Mesitylensulfamid, ohne die geringste Beimengung von Isomeren.

Aus dem Phoron entsteht also durch Phosphorsäureanhydrid oder Zinkchlorid nur Pseudocumol, durch Schwefelsäure nur Mesitylen. Aceton wird in beiden Fällen, wenn auch im letzteren sehr viel reichlicher, zurückgebildet.

Die Ausbeute an Pseudocumol ist nicht bedeutend, indess erhielt ich doch aus 100 Grm. Phoron bei nur einmaliger Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid durchschnittlich 2.3 Grm. völlig reines Pseudocumolsulfamid, während durch Schwefelsäure aus 100 Grm. Phoron reichlich 7 Grm. reines Mesitylensulfamid gewonnen werden konnten.

Ich glaube nicht, dass man für die Bildung des Pseudocumols aus Phoron durchaus andere Condensationsvorgänge annehmen darf, als für die des Mesitylens aus Phoron oder Aceton. Man wird vielmehr auch für die letztere die Bayer'sche Hypothese aufgeben müssen, welche die Bildung von Pseudocumol durchaus nicht zu erklären vermag. Nahe liegt es dann, an eine vorgängige Bildung von Allylen zu denken, wie sie schon früher von Fittig vermuthet und kürzlich <sup>2)</sup> durch die Umwandlung des Allylens in Mesitylen wahrscheinlich gemacht wurde. Es würde dann vermuthlich von der Temperatur abhängen, bei der das Allylen sich aus dem Aceton oder dem Phoron absplattet, ob es zu dem 1,3,5 oder dem 1,2,4 Trimethylbenzol condensirt wird. Das durch partielle Zersetzung des Allylens in stärkerer Hitze entstehende Acetylen könnte ferner, indem es sich an der

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1169.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 18.

Condensation betheiligte, die Ursache sein von dem Auftreten des Xylols als Nebenprodukt des Pseudocumols.

### III. Ueber abnorme Löslichkeitsverhältnisse des xylidinsauren Zinks.

In der vorstehenden Mittheilung erwähnte ich, dass das xylidinsaure Zink in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem sehr leicht löslich sei, und dass man diese Eigenthümlichkeit zur Erkennung kleiner Mengen von Xylidinsäure benutzen könne.

Die Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur ist hier so auffallend, wie bei keinem anderen bekannten Salze. Es schien mir daher nicht uninteressant, die Löslichkeitscurve des xylidinsauren Zinks genauer zu bestimmen.

Für die höheren (über 30° liegenden) Temperaturen geschah dies in der sehr bequemen Weise, dass eine mehr und mehr verdünnte Lösung von bestimmtem Gehalt im Wasserbad, oder für 100° übersteigende Temperaturen, in Glasröhren eingeschmolzen im Luftbad langsam bis zur beginnenden Trübung erhitzt wurde.

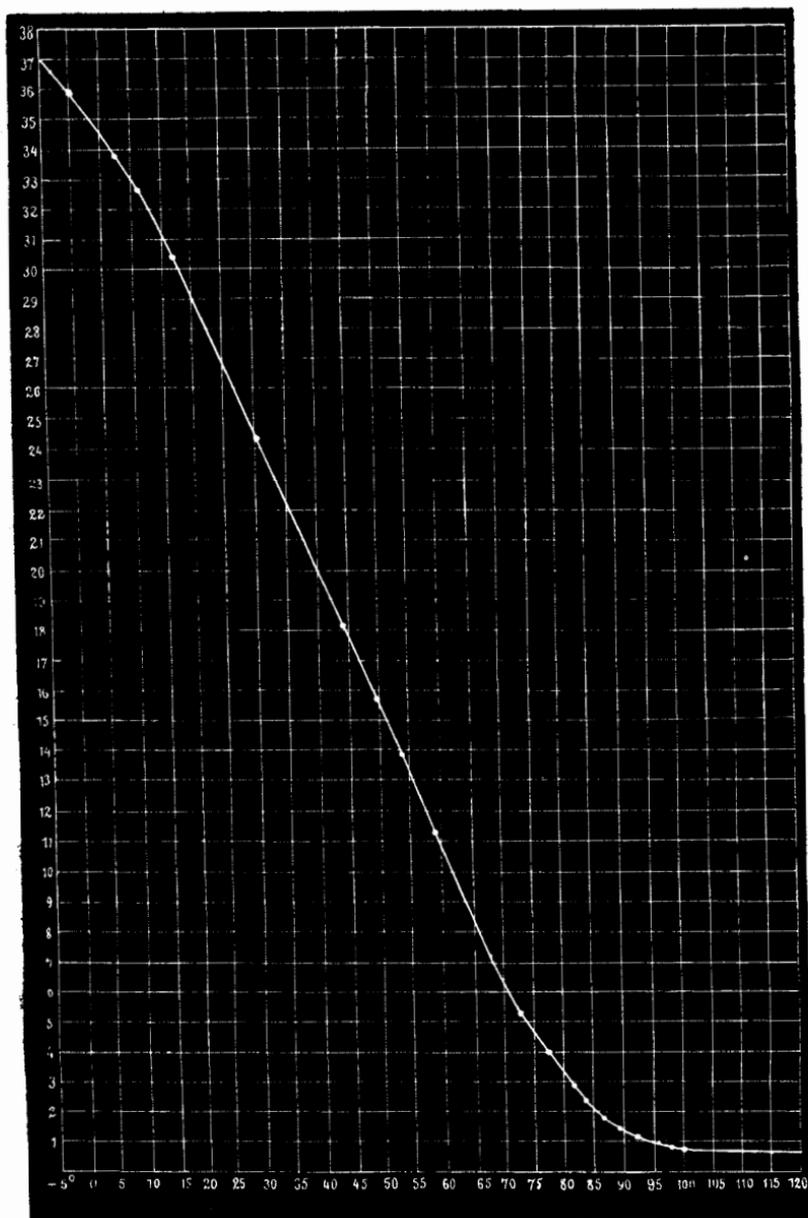
Bekanntlich liefert die umgekehrte Methode der Abkühlung bei Salzen mit normaler Löslichkeit nur sehr ungenaue Resultate, selbst wenn diese Löslichkeit sehr schnell mit der Temperatur zunimmt. Die durch Ausscheidung des ersten Partikelchens frei werdende Wärme verzögert die Ausscheidung der Nachbarn. Die umgekehrten Verhältnisse lassen es verständlich erscheinen, dass bei der für das xylidinsaure Zink angewandten Methode die Trübung ganz momentan eintritt, so dass man schon bei der ersten Beobachtung kaum um einen Grad im Zweifel bleibt. Nur für niedere Temperaturen musste die Bestimmung durch Eintrocknen der Lösungen ausgeführt werden, weil unter 20° die Ausscheidung des Salzes sich nicht durch eine allgemeine Trübung zu erkennen giebt, sondern das ausgeschiedene Salz in Form sehr zarter Blättchen auftritt, die übrigens auch unterm Mikroskop keine deutlich krystallinische Structur zeigen.

Bei 0° lösen 100 Thl. Wasser fast 36 Theile, bei 100° nur 0.735 Theile, bei 130° fast genau 0.5 Theile des Salzes.

Ein Löslichkeitsmaximum wird, wie die nebenstehende Curve zeigt, nicht beobachtet. Es steht das im Einklang damit, dass selbst das aus der bei -4° gesättigten Lösung bei +4° ausgeschiedene Salz wasserfrei ist.

Nahe unter -5° gefriert die ganze Lösung.

Wenn die abnormen Löslichkeitsverhältnisse auch bei dem xylidinsauren Zink aus dem Uebergang eines wasserhaltigen Salzes in ein wasserfreies erklärt werden sollen, so liegt hier der erste Fall vor, wo wir in einer Lösung ein wasserhaltiges Salz anzunehmen ge-



zwungen sind, welches in festem Zustande zu gewinnen, sich durchaus keine Möglichkeit bietet, da seine Dissociationstemperatur unter dem Gefrierpunkt seiner gesättigten Lösung liegt.

Rostock, den 25. April 1877.

**219. R. Hellon und A. Oppenheim: Ueber Propionylpropionsäureäther.**

Ein Druckfehler auf S. 701 dieser Berichte lässt es erscheinen, als ob die Dichtigkeit des Propionylpropionsäureäthers bis  $15^{\circ}$  höher sei als bis  $0^{\circ}$ . Die betreffenden Zahlen sind jedoch wie folgt bei  $0^{\circ} = 0,9948$  (nicht 0,9048) bei  $15^{\circ} = 0,9827$ .

**220. Leo Liebermann: Ueber Metanitro- und Metamidobenzacetylsäure.**

(Eingegangen am 28. April.)

Durch Einwirkung von Acetylchlorür auf amidobenzoësaures Silber, hat Forster<sup>1)</sup> eine Säure dargestellt, die er Acetoxybenzaminsäure nennt, und welche mit der Hippursäure isomerisch ist. Dieser Säure wird gewöhnlich folgende Struktur zugewiesen.



die insofern mit der Struktur der normalen Hippursäure übereinstimmt, als in beiden Körpern die Bindung des Benzoësäurerestes mit der Seitenkette durch die Gruppe NH bewerkstelligt wird.



Ich habe nun eine Metamidobenzacetylsäure (also eine isomere Hippursäure) dargestellt, welche mit der Acetoxybenzaminsäure Forster's, die Fittig<sup>2)</sup> Acetylmamidobenzoeäure nennt, nicht identisch ist und glaube nachweisen zu können, dass man bei meiner Säure nicht das Recht hätte, ein solches Verhalten der Amidogruppe (also eine Bindung der Seitenkette an den Benzolkern durch Stickstoff) anzunehmen, da sich eine solche Annahme nur auf das analoge Verhalten der genannten Gruppe in anderen Verbindungen stützen würde.

Wenn man die oben angeführte Formel betrachtet, so sieht man, dass supponirt wird, ein H der Amidogruppe werde zur Ergänzung der Carboxylgruppe verwendet, d. h. es fände eine Umlagerung statt.

<sup>1)</sup> Annal d. Chem. 117, p. 165.

<sup>2)</sup> Grundriss der org. Chemie, neunte Auflage, p. 367.