

weite, wie sie der Fittica'schen Idee, wenn sie richtig wäre, zuerkannt werden müsste, in eine Wissenschaft öffentlich eingeführt und sie mit solcher Sicherheit, wie in den Aufsätzen des Journ. f. pr. Chem. 17, S. 184 und 428, aufgestellt hat, dann hat er nicht mehr das Recht, die weitere Prüfung ihrer Richtigkeit nur für sich in Anspruch zu nehmen und Anderen zu untersagen. Im Interesse der Wissenschaft liegt dann entschieden eine möglichst baldige und möglichst vielseitige Erledigung der ganzen Frage und, falls die Hypothese ihre Richtigkeit hat, kommt es doch offenbar auch dem Urheber zu Gute, wenn dieselbe auch von anderer Seite ihre Bestätigung und Unterstützung findet: An seinem Verdienst wird ihm dadurch doch gewiss Nichts geschmälert. Ja auch selbst wenn die Hypothese unrichtig ist, heischt es nicht nur das Interesse der Wissenschaft, dass dieselbe möglichst bald wieder vom Schauplatz verschwindet, sondern auch für den Urheber derselben kann es nur von Vortheil sein, wenn er mit Hülfe seiner Fachgenossen bei Zeiten von seinem Irrthum überzeugt wird, ehe er sich so tief hineingearbeitet hat, dass eine Umkehr nicht mehr ohne Misslichkeiten angeht. — In diesem Sinne möchte ich gerade alle die Fachgenossen, welche den Anschauungen des Hrn. Fittica noch irgend eine Wahrscheinlichkeit beimessen, auffordern, sich an der experimentellen Prüfung der Frage zu betheiligen. Für mich ist dieselbe erledigt.

Freiburg, April 1880.

### 238. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Cymole.

(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man diejenigen Derivate des Benzols, welche ausser einer Methylgruppe noch eine Propylgruppe (einerlei ob Normal- oder Isopropyl) als Seitenketten enthalten, unter dem Namen von Cymolen zusammenfasst, dann sind von den sechs möglichen Isomeren erst zwei bekannt und zwar die zwei, welche die Seitenketten in der Parastellung enthalten: das gewöhnliche Cymol und das Isocymol Jacobsen's.

In Gemeinschaft mit Hrn. Hansen und Hrn. Stüsser habe ich zunächst die beiden noch fehlenden Cymole mit dem Normalpropylrest dargestellt. Ich bezeichne dieselben einfach als Orthocymol und Metacymol, während sich für die beiden letzten Isomeren mit dem Isopropylrest, für deren Darstellung ich die Vorarbeiten auch schon in Angriff genommen habe, die Bezeichnungen Ortho- und Metaisocymol ergeben würden.

## 1) Orthocymol von Ad. Claus und H. Hansen.

Die Darstellung geschah nach der Fittig'schen Methode aus reinem Orthobromtoluol und Propylbromid in absolut ätherischer Lösung durch Einwirkung von Natrium. Dabei ist zu bemerken, dass das im Ganzen bequemer zu erhaltende Orthochlortoluol wegen der Consistenz seines Chloratoms zur Reaktion nicht verwendet werden kann. Auch bei Anwendung von Bromtoluol muss der Beginn der Einwirkung durch Erwärmen eingeleitet werden, denn aber ist es nöthig wieder abzukühlen und am besten lässt man nun die Reaktion bei einer Temperatur von 8—10° C. verlaufen. — Kühlt man nämlich stärker ab, so entsteht viel Dipropyl und dementsprechend bleibt Bromtoluol unverändert, hält man aber höhere Temperatur ein, so entstehen, wie es scheint, grössere Mengen Orthoditolyll<sup>1)</sup> neben Dipropyl. — Der nach beendigter Reaktion abgeschiedene Kohlenwasserstoff wird am besten, um die letzten Spuren von Bromtoluol zu entfernen, einige Mal über Natrium destillirt, und man erhält dann bei der fraktionirten Destillation das neue Orthocymol als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, die constant bei 181—182° C. (unc.) siedet. — Bei der Analyse wurde gefunden: C = 89.36 pCt. und 89.40 pCt., H = 10.74 pCt. und 10.85 pCt.; für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> berechnet: C = 89.55 pCt., H = 10.45 pCt. Zwei im Hofmann'schen Apparat ausgeführte Dampfdichtebestimmungen führten, auf Wasserstoff bezogen, zu den Zahlen: D = 66.68 und 66.8, also zur Molekulargrösse 133.3, während sich für die Formel C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> berechnet: D = 67, Mol. = 134.

Wir haben mit dem neuen Kohlenwasserstoff zunächst die Sulfonirung ausgeführt, weil dadurch wohl am einfachsten die Charakterisirung desselben dem Paracymol gegenüber gegeben ist. Das Orthocymol liefert beim Behandeln mit reinem Schwefelsäurehydrat 2 Sulfonsäuren, die durch ihre Barytsalze leicht zu trennen sind — das eine Barytsalz ist in Wasser schwerer löslich und krystallisirt leicht in glänzenden, sternförmig vereinigten Blättchen, das andere ist in Wasser sehr leicht löslich und kann nicht krystallisirt, sondern nur als eine zähe, leimartig gelatinirende Masse erhalten werden. — Die Säure des ersteren entsteht vorwiegend bei der Einwirkung der Schwefelsäure in niedriger Temperatur und wird durch Erhitzen in die zweite Sulfonsäure, welche das leichtlösliche Barytsalz liefert, übergeführt.

1) Während reines Orthobromtoluol durch Natrium fast gar nicht angegriffen wird, scheint hiernach die Ueberführung desselben in Orthoditolyll zu gelingen, wenn die Reaktion durch Gegenwart eines andern Bromids eingeleitet wird. — Ich lasse eben auf Darstellung grösserer Mengen dieses Ditolylls arbeiten und hoffe auch über das noch unbekannte Metaditolyll bald Näheres mittheilen zu können.

Je 2 g Orthocymol wurden mit Schwefelsäure behandelt:

1) Bei Zimmertemperatur ergaben 1.84 g krystallisirtes Bariumsals 1.46 g leichtlösliches Bariumsals.

2) Auf dem Wasserbad ergaben 0.9 g krystallisirtes Bariumsals 2.4 g leichtlösliches Salz.

3) Bei 180° C. ergaben 0.76 g krystallisirtes Salz 3.04 g leichtlösliches Salz.

Wir unterscheiden die beiden Säuren vorläufig durch die Bezeichnung  $\alpha$  und  $\beta$  und können einstweilen folgendes Nähere angeben:

Beide Säuren sind in Wasser sehr leicht löslich und konnten bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden.

Das  $\alpha$ -orthocymolsulfonsaure Barytsals krystallirt in den oben beschriebenen Formen mit 1 Molekül Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	3.11 pCt. und 3.01 pCt.	3.09 pCt.
Ba	24.46 - - 24.44 -	24.33 - 1).

$\alpha$ -orthocymolsulfonsaures Kupfer ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in grünen, feinen Nadeln, die beim Trocknen im Luftbad dunkelgrün werden, ohne zu schmelzen und dabei 4 Moleküle Wasser verlieren.

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	12.30 pCt. und 12.94 pCt.	12.82 pCt.
Cu	12.79 - - 12.68 -	12.97 - 1).

Das Kalisals der  $\alpha$ -Säure bildet schöne, glänzende, zu Gruppen vereinte, rhombische Krystalle, die  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	3.52 pCt. und 3.33 pCt.	3.45 pCt.
K	15.36 - - 15.39 -	15.51 - 2).

Von der  $\beta$ -Orthocymolsulfonsäure konnte bis jetzt kein Salz krystallisirt erhalten werden. Die beim Entwässern der lufttrocken erscheinenden Salzmassen erhaltenen Zahlen können demnach für die Ableitung eines event. Wassergehaltes nicht massgebend sein. — Analysirt wurde das Barytsals und das Kupfersals.

	Gefunden	Berechnet
Ba	24.26 pCt.	24.34 pCt. 2)
Cu	12.17 -	12.97 - 2).

Auch das Chlorid der  $\beta$ -Säure, das leicht aus den Salzen durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid entsteht und durch Aufnehmen mit Aether gereinigt wird, konnten wir nicht krystallisirt erhalten. Es bildet eine syrupartig bleibende Masse, die einen intensiven, an Hollunderblüthen erinnernden Geruch besitzt.

1) Für das entwässerte Salz.

2) Für das wasserfreie Salz.

Das aus diesem Chlorid durch Umsetzung mit Ammoniak dargestellte  $\beta$ -Orthocymolsulfamid aber krystallisirt sehr schön, und zwar aus ätherischer Lösung in kleinen, glänzenden Täfelchen, aus Wasser dagegen in langen, äusserst feinen, zerbrechlichen Nadelchen.

## 2) Metacymol von Ad. Claus und Th. Stüsser.

Zur Darstellung des zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffs nöthigen Metabromtoluols wurde die gewöhnliche Methode (durch die bromirten Acetylverbindungen des Ortho- und Paratoluidins) angewendet. Ohne hier des Näheren auf die verschiedenen Erfahrungen einzugehen, welche wir beim Verarbeiten grösserer Mengen auf diesem recht weitläufigen Wege zu machen Gelegenheit hatten, sei nur hervorgehoben, dass uns die Anwendung von Paratoluidin der von Orthotoluidin vorzuziehen zu sein scheint, insofern für das erstere die Reaktionen glatter verlaufen und die Ausbeuten reichlichere sind. — Die Einwirkung des Natriums auf die ätherische Lösung der Mischung von Metabromtoluol und Brompropyl erfolgt mit Leichtigkeit und muss, im Gegensatz zu dem für das Orthobrombenzol Beobachteten, um ein gutes Resultat zu geben, ganz unter guter Abkühlung auf  $0^{\circ}$  C. geleitet werden. — Der nach beendigter Reaktion abgeschiedene Kohlenwasserstoff wird noch einige Mal über Natrium destillirt und denn durch fraktionirte Destillation gereinigt. — Das so erhaltene Metacymol siedet constant  $176 - 177.5^{\circ}$  C. und ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch. Sein specifisches Gewicht wurde bei  $16^{\circ}$  C. gefunden = 0.863. — Die Analysen ergaben:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	89.47	89.28	89.52 pCt.	89.55 pCt.
H	10.52	10.46	10.50 -	10.45 - .

Zwei nach der Hofmann'schen Methode ausgeführte Dampfdichtebestimmungen ergaben für die Molekulargrösse die Zahlen 133.7 und 133.9. (Berechnet 134.)

Das Metacymol wird von reinem Schwefelsäurehydrat beim gelinden Erwärmen leicht gelöst, und es entstehen auch aus ihm zwei Sulfonsäuren, die sich leicht durch ihre Barytsalze trennen lassen. — Das schwerlösliche Barytsalz — wir bezeichnen die ihm zu Grunde liegende Säure mit  $\alpha$ , die andere mit  $\beta$  — scheidet sich beim Eindampfen der verdünnten Lösung in kleinen Blättchen auf der Oberfläche aus und scheint in kaltem und heissem Wasser gleich schwer löslich zu sein: 100 g Lösung, bei  $17^{\circ}$  C. gesättigt, enthielten 1) 0.4223 g, 2) 0.4255 g lufttrockenes Salz.

Das leichtlösliche, also das  $\beta$ -Metacymolsulfonsaure Barytsalz krystallisiert aus der heissen Lösung beim Erkalten in Nadeln. Bei 16° C. gesättigte Lösung enthielt in 100 g 1) 3.70 g, 2) 3.71 g lufttrockenes Salz. Seine Löslichkeit ist also bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich genau die neunfache von der des  $\alpha$ -Sulfonsauren Salzes. — Interessant ist, dass beide Salze mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisieren.

$\alpha$ -Metacymolsulfonsaurer Baryt.

	Gefunden			Berechnet
Ba	23.81	23.40	23.51 pCt.	23.55 pCt. <sup>1)</sup>
H <sub>2</sub> O	3.05	—	—	3.1 - .

$\beta$ -Metacymolsulfonsaurer Baryt.

	Gefunden		Berechnet
Ba	23.51 pCt.		23.44 pCt. <sup>1)</sup>
H <sub>2</sub> O	3.34	-	3.02 - .

Ob auch hier, wie bei den Orthocymolsulfonsäuren, die  $\alpha$ -Säure vornehmlich bei niederer, die  $\beta$ -Säure vornehmlich in höherer Temperatur entsteht, und die erstere durch Erhitzen in die zweite übergeht, haben wir bis jetzt noch nicht experimentell entscheiden können. Die Erledigung dieser Frage, wie überhaupt die eingehendere Untersuchung der  $\beta$ -Säure müssen wir uns zunächst noch vorbehalten. Bislang haben wir immer die  $\alpha$ -Säure in vorwiegender Menge erhalten und uns also vor der Hand auf deren näheres Studium beschränkt. — Die ausser dem Barytsalz von uns dargestellten Verbindungen sind:

$\alpha$ -metacymolsulfonsaures Kupfer, durch Zerlegen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupfer erhalten, krystallisiert in prachtvollen, grünen, hexagonalen (?) Tafeln, die 4 Moleküle Wasser enthalten, und durch Entwässern zu einem weissen Pulver zerfallen.

	Gefunden		Berechnet
Cu	11.24	11.14 pCt.	11.23 pCt. <sup>2)</sup>
H <sub>2</sub> O	12.7	12.46 -	12.83 - .

Das Bleisalz krystallisiert in kleinen, undeutlichen Krystallen, die 3 Moleküle Wasser enthalten.

	Gefunden		Berechnet
Pb	29.33	30.05 pCt.	30.11 pCt. <sup>2)</sup>
H <sub>2</sub> O	7.90	7.45 -	7.86 - .

Das Kalksalz, kleine prismatische Kryställchen mit 2 Molekülen Wasser.

	Gefunden		Berechnet
Ca	7.2	7.86 pCt.	7.96 pCt. <sup>2)</sup>
H <sub>2</sub> O	7.53	7.36 -	7.13 - .

<sup>1)</sup> Für das nicht entwässerte Salz.

<sup>2)</sup> Für das nicht entwässerte Salz gefunden und berechnet.

Das Kalisalz, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in sternförmig gruppirtten Nadeln oder Säulen, die wasserfrei sind.

0.3328 g verlor beim Erhitzen auf 190° C. 0.0007 g.

Phosphorsuperchlorid wirkt auf die entwässerten Salze auffallender Weise nur höchst schwierig ein. Zur Darstellung des Sulfonchlorids mussten wir entweder im eingeschmolzenen Rohr und zwar bis auf 140° C., oder über freiem Feuer mit einem sehr bedeutenden Ueberschuss von Phosphorpentachlorid erhitzen. — Das  $\alpha$ -Metacymolsulfonchlorid krystallisirt aus Aether in Nadeln, die bei 175° C. schmelzen. — Bisher sind nur zwei Chlorbestimmungen ausgeführt, die 15.20 pCt. und 15.24 pCt. Chlor ergeben haben. Berechnet 15.26 pCt. Chlor. — Das aus diesem Chlorid dargestellte Amid scheint nicht zu krystallisiren.

### 3) Paracymol und Schwefelsäure von Ad. Claus und C. Cratz.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen, wonach beim Sulfoniren des Ortho- und Metacymols stets zwei (vielleicht unter Umständen noch mehr) Sulfonsäuren gebildet werden, mussten dem gegenüber, dass beim Sulfoniren des Paracymols von so vielen verschiedenen Forschern, die diese Reaktion zu verschiedenen Zeiten ausgeführt haben, immer nur eine Sulfonsäure erhalten worden ist, nicht wenig auffallend erscheinen. — Obgleich mir nun wirklich von vorneherein die Aussicht, bei der Sulfonirung des gewöhnlichen Cymols nach den so vielfältigen, darüber angestellten Untersuchungen noch etwas Neues finden zu können, äusserst zweifelhaft zu sein schien, so hielt ich es doch für nöthig, die Sache noch einmal zu prüfen. — Ich habe also in Gemeinschaft mit Hrn. Cratz die Untersuchung des Paracymols in dieser Richtung wieder aufgenommen; und in der That haben wir sofort gefunden, dass wirklich immer zwei Sulfonsäuren beim Behandeln des Cymols mit Schwefelsäure entstehen. Neben der bis jetzt bekannten, nunmehr als  $\alpha$ -Paracymolsulfonsäure zu bezeichnenden Säure entsteht — bei der Einwirkung der Schwefelsäure in niederer Temperatur allerdings nur in geringerer, aber doch immerhin in eigentlich nicht zu übersehender Menge — stets noch eine zweite Sulfonsäure, die durch ein bedeutend leichter lösliches Barytsalz charakterisirt ist und die bei der Einwirkung der Schwefelsäure in höherer Temperatur in grösserer Menge entsteht, also, wie es scheint, — in Uebereinstimmung mit so manchen ähnlichen Thatsachen — beim Erhitzen aus der  $\alpha$ -Säure gebildet wird. — Mit der näheren Untersuchung dieser  $\beta$ -Paracymolsulfonsäure sind wir augenblicklich noch beschäftigt.

Im Anschluss an diese Notiz möchte ich noch erwähnen, dass ich auch die beiden Naphtole in Betreff ihres Verhaltens gegen

Schwefelsäure, in Gemeinschaft mit Hrn. Oehler und Hrn. Zimmermann, in Untersuchung gezogen habe und auch nach anderen Richtungen hin mein Augenmerk auf solche Reaktionen gerichtet habe, welche einen Einblick in die Verhältnisse zu gestatten versprechen, unter denen der Uebergang des einen Isomeren in ein Anderes, resp. das Auftreten des Einen an Stelle des Andern erfolgt. Es ist noch nicht so lange her, dass wir in unserer Wissenschaft danach trachteten, die Gesetzmässigkeiten aufzufinden, nach denen die Substitutionsvorgänge im Allgemeinen principiell erfolgten und es ist ja z. B. vielfach darüber gestritten worden, in welche Bezielung zu einem bereits vorhandenen Halogenatom ein neu einzuführendes anderes Halogenatom oder sonstiges Substituens treten müsste. Wie uns die Thatsachen gelehrt haben, arbeitet aber die Natur nach so einfachen Schablonen nicht, vielmehr scheinen bei solchen Reaktionen immer so viel Isomere, als überhaupt entstehen können, auch gebildet zu werden und es scheint, wenigstens bis zu einem gewissen Grad, wesentlich von äusseren Umständen abzuhängen, welche der möglichen Produkte in vorwiegender Menge auftreten; dass wir bis jetzt im Ganzen nur in sehr wenigen Fällen (wie z. B. beim Mononitriren der Benzoëssäure) das Auftreten aller möglichen Isomeren nachzuweisen im Stande sind, dürfte denn wohl auf den Umstand zurückgeführt werden, dass eben einzelne dieser Produkte in ganz untergeordneter Menge erzeugt werden, so dass ihre Isolirung nur beim Arbeiten mit grossen Mengen ermöglicht würde.

In diesem Sinne also hoffe ich, durch Verfolgung der verschiedensten Reaktionen allmählich zu einer Entscheidung zu kommen. Und wenn ich schon jetzt, bei dieser Gelegenheit, darauf hinweise, dass solche Untersuchungen im hiesigen Institute unternommen sind und weiter ausgedehnt werden, so will ich damit nicht etwa Andere von ähnlichen Arbeiten abschrecken. Im Gegentheil scheint mir eine gewisse Concurrrenz in diesem Falle wünschenswerth, nur würde es sich vielleicht empfehlen, um unliebsamen Collisionen vorzubeugen, ein gegenseitiges Einverständniss zu erzielen.

4) Oxydation von Bibromcymol von Ad. Claus und C. Wimmel. Wir haben ein Bibromcymol, das von Hrn. Wimmel auf Veranlassung des Hrn. v. Gerichten zuerst im Erlanger Laboratorium aus dem gewöhnlichen Cymol durch Behandeln mit Jod und Brom in der Kälte erhalten war, etwas näher und zwar zunächst in Betreff der aus ihm entstehenden Oxydationsprodukte untersucht. — Die Sache bot insofern ein besonderes Interesse, als bekanntlich vor einiger Zeit von Hrn. v. Gerichten (diese Berichte XI, 364) durch ein Beispiel die auffallende Thatsache belegt wurde, dass nach Einföhrung eines Halogenatoms an eine bestimmte Stelle im

Benzolkorn die Oxydation der fetten Seitenketten nicht mehr nach der gewöhnlichen Regel verläuft, wie sie für die Benzolderivate mit fetten Seitenketten von grösserem Kohlenstoffgehalt als gültig angesehen wurde, dass also — um den Fall direkt aber ohne jede hineingezogene Hypothese auszudrücken, — aus dem einen Monochlorcymol ein Oxydationsprodukt mit dem ganzen Kohlenstoffgehalt erhalten werden kann, während bei der Oxydation des andern Chlorcymols ganz normal gleich die Propylseitenkette bis auf Kohlenstoffatom, das am Benzolkern — sei es nun als  $\text{CH}_3$  oder als  $\text{CO}_2\text{H}$  — bleibt, abgelöst wird. — In der That ist es uns gelungen, auch aus dem Bibromcymol eine einbasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen im Molekül zu erhalten und zwar sowohl durch Oxydation mit Chromsäure, wie mit Salpetersäure.

Das Bibromcymol, über dessen Darstellung Hr. Wimmel an anderem Orte ausführlich referiren wird, ist im reinen Zustande eine farblose und geruchlose Flüssigkeit vom Siedepunkt  $272^\circ \text{C}$ . (uncorr.) und dem specifischen Gewicht 1.596, die bei  $14^\circ \text{C}$ . nicht erstarrt. — Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
C	41.23 pCt.	41.05 pCt.	41.10 pCt.
Br	54.77 -	54.76 -	54.79 -
H	4.19 -	4.22 -	4.11 - .

Das Bibromcymol zeigt sich oxydirenden Mitteln gegenüber im Ganzen recht schwer zugänglich: Salpetersäure von der Verdünnung, wie sie Cymol leicht oxydirt, übt auch bei tagelangem Kochen eine kaum nennenswerthe Einwirkung aus. Ebenso muss man mit gewöhnlichem Chromsäuregemisch und mit übermangansaurem Kali schon tagelang kochen, um eine bemerkbare Verminderung des zur Reaktion gebrachten Oeles wahrzunehmen; ein fassbares Oxydationsprodukt entsteht aber dabei nicht, vielmehr scheint vollständige Verbrennung zu erfolgen. — Bessere Resultate giebt die Anwendung von reiner Chromsäure in Eisessiglösung. Es wird freilich auch dabei immer ein beträchtlicher Theil des Bibromcymols gänzlich zerstört, aber man erhält doch dabei, wenn auch in mässiger Ausbeute, im reinen Zustand eine neue Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$ , die also entweder als eine Bibromparapropylbenzoesäure, oder als eine Bibromparatoluolpropionsäure anzusprechen ist. — Dieselbe bildet glänzende, weisse Nadeln, die besonders schön und gross aus verdünnter Essigsäure krystallisiren. — Sie lösen sich etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und schmelzen bei  $152-153^\circ \text{C}$ . (uncorr.) und sublimiren unzersetzt. — Beim Behandeln der Lösung in Eisessig mit Chromsäure, erfolgt unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und unter Kohlensäureentwicklung nach und



nach vollständige Oxydation; deshalb muss bei der Darstellung die Oxydation vorsichtig geleitet werden.

Die Analysen bestätigten die oben gegebene Formel  $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ :

	Gefunden		Berechnet
C	37.32 pCt.	37.22 pCt.	37.27 pCt.
Br	49.78 -	49.72 -	49.69 -
H	3.45 -	3.34 -	3.10 -

Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser und krystallisiren schön. Das Barytsalz krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser:

	Gefunden		Berechnet
H <sub>2</sub> O	6.50 pCt.	— pCt.	6.48 pCt.
Ba	17.44 -	17.48 -	17.58 -
	im entwässerten Salz		
Ba	16.34 pCt.	16.50 pCt.	16.44 -
	im wasserhaltigen Salz.		

Dieselbe Säure erhält man auch durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure (1 Theil Salpetersäure und  $1\frac{1}{2}$  Theil Wasser), wenn man den Process nach etwa 20stündigem Kochen unterbricht: Sie ist aber dann begleitet von wenigstens noch 2 andern Säuren, von denen die eine noch nicht genauer untersucht, vielleicht Bibromparatoluylsäure, die andere aber die gleich näher zu beschreibende Säure von der Zusammensetzung einer Bibromterephthalsäure ist.

Kocht man nämlich ein Gemenge, in dem auf 10 Theile Bibromcymol, 60 Theile Salpetersäure und 120 Theile Wasser kommen, so lange, bis alles Oel oxydirt ist, dann erhält man fast rein eine Säure, welche aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in weissen, atlasglänzenden Blättchen krystallisirt, die bei  $320^{\circ}$  C. noch nicht schmelzen. In höherer Temperatur scheint sie allerdings zu schmelzen, allein dabei tritt unter theilweiser Zersetzung Sublimation ein. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich, ebenso in Eisessig und beim Kochen mit Essigsäure. In heissem Wasser ist sie nur wenig, in kaltem gar nicht löslich; Benzol und Ligroin nehmen nur wenig auf.

Die Analysen führen zur Formel einer Bibromterephthalsäure,  $C_8H_4Br_2O_4$ :

	Gefunden		Berechnet
C	29.77 pCt.	29.74 pCt.	29.63 pCt.
Br	49.85 -	49.71 -	49.39 -
H	1.50 -	1.58 -	1.23 -

Es ist demnach die Säure als eine Bibromterephthalsäure anzusprechen. Ihre Salze sind meist in Wasser sehr leicht löslich und werden kaum in deutlichen Krystallen erhalten; das Barytsalz krystallisirt am besten aus alkoholischer Lösung in kleinen Nadeln, die bei  $150^{\circ}$  C. getrocknet, noch 1 Molekül Wasser enthalten, das sie erst in höherer Temperatur abgeben. Gefunden wurde in der bei  $150^{\circ}$  getrockneten Substanz 28.52 pCt. — 28.91 pCt. — 28.51 pCt. Ba — währ-

rend die Formel  $\text{Ba. C}_8 \text{H}_7 \text{BrO}_2$  28.72 pCt. Ba verlangt. Aus Wasser erhält man es in undeutlichen Krystallhäuten, die 2 Moleküle Wasser enthalten.

Die Untersuchungen über beide Säuren werden fortgesetzt und ebenso ist eine andere Versuchsreihe in Angriff genommen, die Aufschluss über die Stellung der Bromatome zunächst im Bibromcymol geben soll. — Um irgend wie sichere, theoretische Schlussfolgerungen zu ziehen, dürfte es angezeigt sein, erst noch ähnliche Reaktionen mit andern Benzolderivaten mit kleineren und grösseren Seitenketten zu verfolgen. Und dazu dürften sich besonders auch die, im Vorstehenden beschriebenen, neuen Cymole, wie auch das Isocymol Jacobsen's eignen — durch die verhältnissmässig nicht geringe Leichtigkeit, mit der unsere Bibromphtalsäure aus dem Bibromcymol bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht, dürften vorläufig einige „über den schützenden Einfluss negativer Atome auf die Oxydation von Kohlenwasserstoffresten im Benzolkern“ gemachte Speculationen in ihrer Allgemeinheit ziemlich haltlos geworden sein.

Freiburg i. Br., 24. April 1880.

### 239. A. Lipp: Ueber einige Derivate des Isobutylaldehyds.

(Eingegangen am 29. April 1880.)

Wird Ammoniak in eine Lösung von reinem, bei 62—63° siedenden Isobutylaldehyd in dem doppelten Gewicht Aether geleitet, so tritt geringe Erwärmung ein und bald trübt sich die Flüssigkeit, indem sich Wasser abscheidet. Giesst man nach vollständiger Sättigung mit Ammoniak die über dem Wasser befindliche Lösung ab und lässt bei niedriger Temperatur den Aether verdunsten, so bilden sich ziemlich grosse, stark glänzende Krystalle, welche nach den Mittheilungen des Hrn. Prof. C. Haushofer dem hexagonalen System angehören. Nach dem Befreien von der Mutterlauge und Trocknen über Aetzkalk sind sie vollständig rein.

Da bei der Bildung dieser Verbindung Wasser ausgetreten war, so konnte man vermuthen, dass sie eine dem Hydrobenzamid analoge Zusammensetzung hätte. Die Analyse der Produkte einer grösseren Zahl von Darstellungen führte aber zu der unerwarteten Zusammensetzung  $\text{C}_{26} \text{H}_{62} \text{ON}_6$ ; es war also nicht aller Sauerstoff mit Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser ausgetreten. Die Menge des Wassers wurde bestimmt und entsprach der aus der Formelgleichung

$$7 \text{C}_4 \text{H}_8 \text{O} + 6 \text{NH}_3 = (\text{C}_4 \text{H}_8)_7 \text{ON}_6 \text{H}_6 + 6 \text{H}_2 \text{O}$$

berechneten Quantität.