

höriger Säuren, wie Glyoxylsäure¹⁾, Mesoxalsäure u. s. w. zu studiren und behalte ich mir Mittheilung vor. Interesse dürfte vielleicht die Angabe haben, dass die Tribrombrenztraubensäure²⁾ weder mit Benzol noch mit Toluol in Reaction tritt, während die Mesoxalsäure leicht die Elemente des Toluols aufnimmt. Es scheint dieser Umstand darauf hinzudeuten, dass die Tribrombrenztraubensäure, welche bekanntlich mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, das Wasser ziemlich fest bindet (vielleicht eine der Isotrichlorglycerinsäure von Claisen und Antweiler³⁾ entsprechende gebromte Säure ist), was bei der Mesoxalsäure, welche ein Molekül Krystallwasser bindet, nicht in eben dem Grade der Fall sein mag.

München, den 21. Mai 1881.

227. Werner Kelbe: Ueber das Vorkommen eines aromatischen Kohlenwasserstoffs der Reihe $C_{11}H_{16}$ in der Harzessenz.

Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Schluss einer der Gesellschaft im vorigen Jahre vorgelegten Mittheilung „über ein im leichten Harzöl vorkommendes neues Cymol“⁴⁾ sprach ich die Vermuthung aus, dass im Harzöl ausser dem von Walter und Pelletier darin aufgefundenen Cumol und dem Cymol, welches später als Metaisopropyltoluol erkannt wurde, noch andere aromatische Kohlenwasserstoffe vorkommen.

Nachdem dieser Fingerzeig einmal gegeben war, war es nicht mehr schwer, die im Harzöl wirklich vorkommenden aromatischen Kohlenwasserstoffe aufzufinden. So bin ich heute wieder in der angenehmen Lage, über die Existenz eines aromatischen Kohlenwasserstoffs der Reihe $C_{11}H_{16}$ in der Harzessenz berichten zu können.

Ich habe denselben aus dem von etwa 190—200° siedenden Theil der nach früheren Angaben gereinigten Harzessenz so dargestellt, wie

¹⁾ Die Glyoxylsäure zeigt das Verhalten eines Aldehyds, denn sie condensirt sich mit Benzol zu einer bei 145° schmelzenden Säure, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften der von Jena (diese Berichte III, 416) und von Symons und Zincke (Ann. Chem. Pharm. 171, 117) beschriebenen Diphenyllessigsäure besitzt. Die Glyoxylsäure verhält sich also der Regel von Baeyer gemäss. Dass sie sich nicht mit Benzol zu Mandelsäure vereinigt, erklärt die von mir gefundene Thatsache, dass die Mandelsäure mit Benzol Condensation zeigt.

²⁾ Die Tribrombrenztraubensäure verhält sich beim Erhitzen z. B. mit Resorcin anscheinend wie die Dibrombrenztraubensäure. Auch die Brenztraubensäure liefert beim Erhitzen mit Resorcin ein Condensationsprodukt.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1935.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 1160.

das Metaisocymol aus den niedriger siedenden Theilen, d. h. durch Schütteln dieses Theiles mit concentrirter Schwefelsäure bei 100°, und, nachdem die grösste Menge der überschüssigen Schwefelsäure durch Verdünnen mit wenig Wasser fortgeschafft war, durch Ueberführen der entstandenen Sulfosäure in ihr Bleisalz.

Dieses Bleisalz hat die Zusammensetzung $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Pb + 3H_2O$ und krystallisirt aus Wasser in grossen, glänzenden Blättern, die dem Bleisalz der α -Metaisocymolsulfosäure sehr ähnlich sehen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und zwar in heissem so bedeutend leichter, dass eine heiss gesättigte Lösung ohne Anwendung eines geeigneten Trichters sich nur schwer filtriren lässt, weil das Bleisalz bei einiger Abkühlung so massenhaft auskrystallisirt, dass Filter und Trichter vollständig verstopft werden.

Die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
Pb	28.458	28.678	28.488	28.89 pCt.
H ₂ O	7.41	—	—	7.55 „

Die Bleibestimmung unter I wurde ausgeführt, indem das Bleisalz durch Abrauchen mit H₂SO₄ in Bleisulfat verwandelt wurde. Zu den beiden anderen Bestimmungen wurde das Blei zuerst mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt, und dann das Schwefelblei in Bleisulfat verwandelt, durch Auflösen desselben in Salpetersäure und Abdampfen dieser Lösung unter Zusatz von H₂SO₄. Die Wasserbestimmung ist bei 100° C. ausgeführt.

Mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak behandelt lieferte das Bleisalz ein in kurzen, dicken Nadeln krystallisirendes Sulfamid, welches bei 64° schmilzt.

Der durch Erhitzen des Bleisalzes mit Salzsäure erhaltene Kohlenwasserstoff ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die dem Metaisocymol ähnlich riecht und bei 186—188° siedet.

Mit Chromsäuremischung gekocht wird er langsam zu Isophtalensäure oxydirt. Diese Thatsache deutet darauf hin, dass in demselben nur zwei Seitenketten vorhanden sein können.

Daraus folgt weiterhin, dass der Kohlenwasserstoff entweder Methylbutylbenzol $C_9H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{smallmatrix}$, oder Aethylpropylbenzol $C_9H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ sein muss. Derselbe muss schliesslich der Metareihe angehören.

Karlsruhe, den 20. Mai 1881.