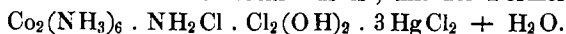


Quecksilberdoppelsalz. Die nelkenbraune Lösung des Melanochlorids wird durch Quecksilberchloridlösung nicht gefällt; erst wenn dieselbe durch längeres Stehen oder gelindes Erwärmen die rothe Farbe angenommen hat, entsteht beim Erkalten ein voluminöser aus feinen, langen, blassrothen Nadeln bestehender Niederschlag; dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Analyse ergab, dass derselbe das Quecksilberdoppelsalz des basischen Melanochlorids ist, mit der Formel:



	Gefunden		Berechnet
Kobalt . . .	—	9.13	9.98 pCt.
Quecksilber .	50.17	50.57	50.35 »
Chlor . . .	26.40	27.37	26.81 »
Stickstoff .	7.44	—	7.05 »
Wasser . . .	—	1.82	1.51 »

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser ziemlich leicht löslich und fällt aus der heissen Lösung beim Erkalten in grösseren Krystallen von schwach bräunlichrother Farbe nieder; das umkrystallisirte Salz scheint sich in seiner Zusammensetzung nicht geändert zu haben (eine Chlorbestimmung ergab 26.20 pCt.).

Andere Verbindungen z. B. ein Sulfat oder Nitrat von der Base $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{NH}_2$ gelang mir nicht darzustellen; ich will hier nur noch erwähnen, dass das Melanochlorid auch mit Pikrinsäure einen braunen, chlorhaltigen Niederschlag giebt, der getrocknet beim Erhitzen heftig verpufft; die Analyse desselben habe ich indessen noch nicht ausgeführt.

378. Richard Meyer und Erwin Müller: Die Synthese der Cuminsäure.

(Eingegangen am 2. August.)

Vor kurzem haben wir mitgetheilt, dass es uns gelungen ist, die Synthese der Cuminsäure und die der isomeren *p*-Propylbenzoësäure durch Einwirkung von Natrium und feuchter Kohlensäure auf *p*-Bromcumol beziehungsweise *p*-Brompropylbenzol zu bewirken¹⁾. Während der Versuch bei der letzteren Säure ohne jede Schwierigkeit vor sich ging, bot die synthetische Cuminsäure die Abnormität dar, dass ihr Schmelzpunkt um einige Grade tiefer lag, als der der natürlichen Säure

¹⁾ Diese Berichte XV, 496, 698.

[110° statt 116°]. Alle Versuche, durch Reinigungsoperationen den normalen Schmelzpunkt zu erhalten, waren fruchtlos geblieben. Wir beschlossen deshalb, die Synthese in grösserem Maassstabe zu wiederholen, stellten aber aus ökonomischen Gründen das erforderliche Cumol diesmal nicht aus Cuminsäure, sondern synthetisch dar, und zwar nach der von Gustavson aufgefundenen Methode, durch Einwirkung von secundärem Propylbromid¹⁾ auf Benzol bei Gegenwart von Al_2Br_6 .

Wir haben das Isopropylbromid auf einem neuen und, wie wir gefunden haben, zweckmässigen Wege dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Brom auf Isopropyljodid. Letzteres war in der gewöhnlichen Weise aus Glycerin mittelst Jod und Phosphor bereitet und wurde im vollkommen chemisch reinen Zustande (Sdp. 88—89°) verwendet. Brom wirkt auf secundäres Propyljodid mit äusserster Heftigkeit unter massenhafter Ausscheidung von Jod. Das Hauptprodukt der Reaction ist secundäres Propylbromid. Eine schwache Entwicklung von Bromwasserstoff (oder Jodwasserstoff?) zeigt an, dass neben der Vertretung des Jods auch in unbedeutendem Grade Substitution von Wasserstoff stattfindet. Diese wird möglichst beschränkt, wenn man das Brom nur sehr langsam und tropfenweise einfliessen lässt und während der ganzen Operation mit kaltem Wasser kühlt. Es ist aber nothwendig, einen Ueberschuss an Brom anzuwenden (wir nahmen das $1\frac{1}{2}$ fache der theoretischen Menge), da sonst nicht alles Jodid zersetzt wird. — Es hatte keine Schwierigkeiten, aus dem Reaktionsprodukte das Isopropylbromid in vollkommener Reinheit abzuscheiden. Die Ausbeute blieb, wie sich schon aus dem vorstehenden ergibt, hinter der Theorie zurück, kann aber als befriedigend bezeichnet werden. Jedenfalls ist diese Gewinnungsmethode durch grosse Einfachheit ausgezeichnet.

Mittelst des so erhaltenen Bromids führten wir die Synthese des Cumols aus, indem wir es, mit der passenden Menge Benzol gemischt, ganz allmählich auf frisch bereitetes Al_2Br_6 tropfen liessen. Die Reaction ist stürmisch, es entweichen massenhafte Ströme von Bromwasserstoff, indess ohne erhebliche Wärmeentwicklung. Das Reaktionsgefäss war während der ganzen Operation mit einem Rückflusskühler und Absorptionsapparat für Bromwasserstoff verbunden. Es war eine erhebliche Menge Cumol entstanden; daneben etwas höher siedende Produkte, jedenfalls Dipropylbenzol und so fort. Die Abscheidung und Reinigung des Cumols bot keine Schwierigkeit. Eine Probe wurde in die Sulfosäure übergeführt, deren Baryumsalz in den für das cumol-

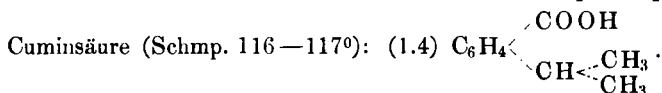
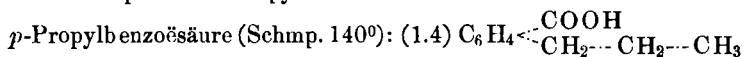
¹⁾ Die Anwendung des primären Bromids, welches unter denselben Umständen gleichfalls Cumol liefert, schien uns in Rücksicht auf den Zweck der Untersuchung unstatthaft.

sulfosaure Baryum charakteristischen Blättchen krystallisirte und bei der Analyse die Zusammensetzung $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + H_2O$ zeigte.

Das synthetische Cumol wurde nun in gewohnter Weise bromirt, diesmal aber die Bromverbindung durch mehrmalige Rektificationen mit besonderer Sorgfalt gereinigt, sodass ein Produkt verwendet werden konnte, welches vollständig innerhalb zweier Grade überging. Mit diesem wurde die Synthese der Cuminsäure wiederholt und genau in derselben Weise verfahren, wie bei dem ersten Versuche. Die Reaction verlief auch ganz wie früher, nur mit dem Unterschiede, dass diesmal eine Säure erhalten wurde, welche nach dem Destilliren mit Wasserdampf sofort ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt $116 - 117^{\circ}$ zeigte. Sie wurde durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in den für die Cuminsäure charakteristischen Nadeln erhalten, der Schmelzpunkt wurde dadurch nicht verändert. Die Zusammensetzung der freien Säure und des Silbersalzes bestätigten die Erwartung, dass wir Cuminsäure in Händen hatten.

Da noch eine grössere Menge synthetischen Cumols zur Verfügung stand, so wurde die Synthese noch einmal wiederholt und zwar mit ganz gleichem Erfolg. Wir erhielten sofort die bei $116 - 117^{\circ}$ schmelzende Cuminsäure, welche in nichts von der natürlichen zu unterscheiden war.

Es ist nun also die Synthese der beiden isomeren *p*-Propylbenzoë Säuren durch die gleiche Reaction und unter absolut identischen Bedingungen durchgeführt, und wir glauben demzufolge, die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen nunmehr als gelöst betrachten zu dürfen. Es hat sich die, auch ohnedies wahrscheinlichere Ansicht bestätigt, nach welcher Cuminsäure Isopropylbenzoë Säure ist, ihr Isomere aber primäres Propyl enthält:



Unaufgeklärt bleibt aber der bei der ersten Synthese beobachtete abnorme Schmelzpunkt. Wir dachten, derselbe könnte vielleicht in einer physikalischen Isomerie seinen Grund haben. Allein alle Versuche, diese Hypothese durch das Experiment zu bestätigen, fielen negativ aus.

Erwähnen wollen wir noch, dass wir auch versucht haben, die Propylbenzoë Säure nach der Methode von Wurtz zu erhalten, also durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Mischung von *p*-Brompropylbenzol und Chlorkohlensäureäther. Es bildeten sich aber nur kleine Mengen einer Säure, welche, nach dem Schmelzpunkt zu urtheilen, allerdings Propylbenzoë Säure sein dürfte; ihre Menge war

jedoch zur sicheren Identificirung nicht hinreichend. Als Hauptprodukt der Reaction hatte sich eine aromatische Quecksilberverbindung gebildet, welche das bisher unbekannte Homologe des Quecksilberdiphenyls in der Propylbenzolreihe, $(C_6H_4.C_3H_7)_2Hg$, darstellt. Indessen entsteht auch dieser Körper nicht in bedeutender Menge. Wir haben ihn deshalb direkt dargestellt auf dem von Otto für diese Klasse von Verbindungen angegebenen Wege, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *p*-Brompropylbenzol, und erhielten in der That denselben Körper; die Ausbeute war auch hier keine gute. — Das *p*-Quecksilberpropylbenzol besitzt eine bedeutende Krystallisationsfähigkeit. Es bildet schön glänzende Nadeln. Der Schmelzpunkt ist auffallend niedrig, er liegt bei 109° .

Schliesslich sei noch eine Beobachtung erwähnt, welche wir bei Gelegenheit dieser Versuche gemacht haben. Wie von Brom, so wird selbstverständlich das Isopropyljodid auch durch Chlor zersetzt; es bildet sich Isopropylchlorid unter Abscheidung von Jod. Merkwürdigerweise ist aber Chlor gegenüber dem Isopropylbromid — wenigstens unter denselben Umständen — ohne sichtbare Einwirkung. Es findet hiernach zwischen den drei Halogenen, hinsichtlich ihrer Affinität zum Kohlenstoff, ein wesentlich anderes Verhältniss statt, als gegenüber den Metallen, da ja Chlor sowohl die Jod- als die Brommetalle mit grosser Leichtigkeit zerlegt. Wir haben noch einige andere organische Halogenverbindungen, und zwar sowohl der fetten als der aromatischen Reihe, in analoger Weise geprüft, müssen aber nähere Mittheilungen darüber verschieben.

Die Details über die Synthese der Cumin- und Propylbenzoësäure sollen später ausführlich mitgetheilt werden.

Chur, Chem. Laborat. der Cantonschule, Juli 1882.

379. H. B. Hill und C. R. Sanger: Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf die Mucobromsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. August.)

Durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf die Mucobromsäure entstehen einige stickstoffhaltige Körper, deren Studium uns in letzterer Zeit beschäftigt hat. Obwohl die bis jetzt gewonnenen Resultate keinen bestimmten Schluss über die Constitution derselben ermöglichen, möchten wir doch schon jetzt über dieselben kurz berichten, da der eine von uns durch Veränderung seines Wohnortes an weiterer Betheiligung an dieser Arbeit verhindert worden ist.