

bilden scheint, haben wir nicht in ganz reinem Zustand erhalten können. Die im reinen Zustand entschieden feste Verbindung bildet mit mechanisch hinzukommendem Jod eine dicke ölige Schmiere und in dieser Form erhält man sowohl aus Chloroformlösung wie aus ätherisch-alkoholischer Lösung das Rohproduct: dieses muss nun zur Entfernung des anhängenden Jods mit Schwefelkohlenstoff gewaschen werden und dabei verliert es, wie es scheint, stets auch wieder einen Theil des additionell aufgenommenen Jods. — Bei der Analyse eines auf diese Weise dargestellten, eine jodscharze Masse bildenden Präparates fanden wir — das erhaltene Halogensilber auf $1 \text{ AgCl} + \text{AgJ}$ verrechnend — 70 pCt. Halogen, während die Formel der Verbindung 75.9 pCt. Halogen erheischt.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (150—200° C.) erleiden die beschriebenen Verbindungen Zersetzung und zwar sämmtlich in dem Sinn, dass das addirte Halogenalkyl abgespalten wird und theils als solches, theils in Form eines weiter halogenisirten Derivates auftritt, während unter theilweiser Verkohlung ein Theil des Chinolins als einfaches halogenwasserstoffsaurer Salz, ein anderer Theil als Salz eines halogenisirten Chinolinderivates erhalten wird. Wir haben bis jetzt eingehend die Zersetzung des Propylbromidchinolindibromids studirt, und haben dabei ein neues Monobromchinolin erhalten, welches, wie wir gleichfalls bereits nachgewiesen haben, das Bromatom im Pyridinkern enthält und von dem, synthetisch aus Parabromanilin dargestellten, Parabromchinolin, dem es in den meisten seiner Eigenschaften zum Verwechseln gleicht, verschieden ist. — Wir müssen es uns für eine folgende Mittheilung vorbehalten, diesen Theil unserer Untersuchungen des Nähern zu beschreiben.

Freiburg i./B., im August 1886.

528. E. Schnapauff: Ueber Cumidinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock i. M.]

(Eingegangen am 14. August.)

Als Cumidinsäure hat Jannasch¹⁾ eine neben der Durylsäure bei der Oxydation des Durols durch verdünnte Salpetersäure erhaltene zweibasische Säure bezeichnet, deren Constitution bisher nicht ermittelt wurde, und bei welcher selbst die Möglichkeit, dass sie ein Gemenge mehrerer Isomerer sei, nicht ganz ausgeschlossen war.

¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1871, S. 33.

Die Arbeit, deren Resultate ich hier mittheile, bezweckte die nähere Untersuchung dieser Säure.

Zunächst stellte ich aus reinem Dibrommetaxylool durch die Wurtz'sche Synthese mittelst Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam eine Cumidinsäure dar, welche nach dieser Bildungsweise notorisch die Constitution $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CO_2H} \cdot \overset{6}{CO_2H}$ besitzen musste.

Frühere, im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche hatten ergeben, dass die Wurtz'sche Synthese bei der gewöhnlichen Form ihrer Anwendung in diesem Falle wesentlich nur zur Xylylsäure und nicht zu der gewünschten Cumidinsäure führe. Ich habe das Verfahren mit Erfolg dahin abgeändert, dass ich das Dibrommetaxylool in viel wasserfreiem Aether gelöst, mit einem Ueberschuss von Chlorkohlensäureester in einen Druckkessel brachte, überschüssiges 5procentiges Natriumamalgam in einem Drahtnetz Körbchen hineinhängte und das Ganze 36 Stunden lang auf 110° , schliesslich zur Beendigung der Reaction noch einige Stunden auf eine höhere Temperatur (bis zu einem Druck von fast 20 Atmosphären) erhitzte. Von dem Inhalt des Druckkessels wurde dann der Aether abdestillirt, der Rückstand zur Verseifung der Ester mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasser ausgezogen und durch Salzsäure das Säuregemenge ausgefällt.

Durch anhaltende Destillation im Wasserdampfstrom wurde die entstandene Xylylsäure beseitigt und die im Rückstand enthaltene Cumidinsäure zunächst durch Ueberführen in das Calciumsalz gereinigt, dann mittelst Methylalkohol und Salzsäuregas in den Dimethylester verwandelt.

Die α -Cumidinsäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CO_2H} \cdot \overset{6}{CO_2H}$, durch Verseifung ihres Dimethylesters gewonnen, ist selbst in heissem Wasser nur sehr wenig, in kaltem Wasser fast garnicht löslich; sie scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung in sehr kleinen Nadeln ab. Aus heissem Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich ist, wird sie in deutlicheren Krystallen erhalten, die unterm Mikroskop als wohlausgebildete, glasglänzende Prismen erkannt werden. Sie schmilzt noch nicht bei 320° . Vorsichtig über freier Flamme weiter erhitzt, kann sie ohne wesentliche Zersetzung zum Schmelzen gebracht werden, wobei sie in feinen Blättchen sublimirt.

Ihr Baryumsalz, $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in wohlausgebildeten Krystallen ab.

Der Dimethylester, $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$, krystallisirt beim Erkalten seiner methylalkoholischen Lösung in langen, asbest-

artig verfilzten Nadeln, beim sehr langsamen Verdunsten jener Lösung in grossen, dünnen Tafeln. Er schmilzt bei 76°.

Aus dem Durol stellte ich auf zweierlei Weise Cumidinsäure dar, untersuchte nämlich einerseits diejenige Cumidinsäure, welche nach dem von Jannasch benutzten Verfahren neben Durylsäure bei der Oxydation von Durol mit verdünnter Salpetersäure entsteht, und von welcher nach dem Behandeln des Säuregemenges mit Zinn und Salzsäure die Durylsäure durch lange fortgesetzte Destillation im Dampfstrom getrennt wurde, und gewann andererseits aus dieser Durylsäure durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung einen zweiten Antheil Cumidinsäure.

Das Product war in beiden Fällen dasselbe. Es bestand in beiden Fällen aus einem Gemenge zweier Cumidinsäuren, welche sich nicht in Form ihrer Baryum- oder Calciumsalze, dagegen leicht in Form ihrer Dimethylester von einander trennen liessen.

Beim Krystallisiren ihres Estergemenges aus warmem Methylalkohol scheidet sich zunächst in sehr grossen Krystallen ein nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 114° schmelzender Ester aus, später ein zweiter Ester, der bei 76° schmilzt, und der überhaupt mit dem oben beschriebenen, auf synthetischem Wege erhaltenen durchaus übereinstimmt.

Die Säure aus dem bei 114° schmelzenden Ester mag hier als β -Cumidinsäure bezeichnet werden.

Diese β -Cumidinsäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2}H \cdot \overset{5}{CO_2}H$, ist unlöslich in kaltem, fast unlöslich in heissem Wasser, sowie in Petroleumäther, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Aus letzterem scheidet sie sich beim Erkalten in deutlichen Krystallen aus, die sich unterm Mikroskop als wohlausgebildete, sechsseitige Prismen erweisen. In hoher Temperatur sublimirt sie in kleinen Blättchen, ohne zu schmelzen.

Ihr Baryumsalz, $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus sehr gut in derben, übereinander geschobenen Tafeln.

Der Dimethylester, $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$, krystallisirt aus warmem Methylalkohol ausgezeichnet schön in fingerlangen, diamantglänzenden, flachen Nadeln. Schmelzpunkt 114°. Siedepunkt ungefähr 297° (corrig.).

Durch Destillation des β -cumidinsäuren Baryums mit überschüssigem Kalk wurde reines Paraxylol erhalten, welches in der Kälte sofort erstarrte und mit Salpeterschwefelsäure das charakteristische, bei 137° schmelzende Trinitroderivat lieferte. Hieraus ergibt sich für die Säure die obige Constitutionsformel.

Der zweite, bei 76° schmelzende, in Methylalkohol leichter lösliche Dimethylester, lieferte dieselbe α -Cumidinsäure, wie der oben beschriebene synthetisch erhaltene. Die Salze wurden durchaus übereinstimmend gefunden. Um die Identität ganz ausser Frage zu stellen, spaltete ich auch hier durch Destillation des Baryumsalzes mit Kalk das Xylol ab. Dieses Xylol blieb selbst bei -20° flüssig. Sein Trinitroderivat schmolz bei 178°. Es war demnach Metaxylol.

Die durch Oxydation des Durols entstehende »Cumidinsäure« ist also ein Gemenge der beiden Säuren $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot CO_2H \cdot CO_2H$ und $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot CO_2H \cdot CO_2H$. Die dritte mögliche Dicarbonsäure, eine dimethylirte Orthophtalsäure, habe ich nicht beobachtet.

529. Oscar Jacobsen: Beitrag zur Kenntniss der zwischen 170 und 200° siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

In der Hoffnung, das von K. Schulze¹⁾ beobachtete Vorkommen von Durol im Theeröl bestätigen und eventuell das Durol aus diesem Material praktisch gewinnen zu können, habe ich grössere Mengen der durch mehrfach wiederholte, fabrikmässige Destillation gewonnenen Theerölfraction 170—200° auf ihre Gemengtheile untersucht. Soweit diese Untersuchung Gegenstand meiner heutigen Mittheilung ist, beschränkt sie sich auf denjenigen Hauptantheil dieser Fraction, welcher beim Behandeln derselben mit heisser, gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst und durch Destillation im Dampfstrom wieder abgeschieden war.

Von dem so gewonnenen, angeblich zwischen 170—200° siedenden Kohlenwasserstoffgemenge stand mir ungefähr 1 kg zur Verfügung. Das Gemenge war frei von Thiophenderivaten.

Schulze hebt hervor, dass die Rohfraction 170—210° im Theeröl durchaus nicht eine untergeordnete Rolle spiele, sondern, entgegen den Beobachtungen von Fittig, bei einem Durchschnittstheer immerhin der Benzolmenge gleich sein möge. Ich war daher einigermassen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3032.