

46. Adolf Baeyer: Synthese eines Dihydrocymols.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wiss. zu München.

(Eingegangen am 31. Januar.)

In der Mittheilung über Synthese des Dihydroparaxylols¹⁾ habe ich gezeigt, dass man durch Behandlung des Natriumsuccinylobernsteinsäureäthers mit Jodmethyl den Dimethylsuccinylobernsteinsäureäther erhalten kann. Nach derselben Methode sind folgende dialkylierte Succinylobernsteinsäureäther dargestellt worden.

Diäthylsuccinylobernsteinsäureäther siedet bei 215° unter 15 mm Druck. Die trans-Verbindung schmilzt bei 65–66°, die cis-Verbindung ist ein Oel.

Di-*n*-propylsuccinylobernsteinsäureäther siedet bei 217–218° unter 15 mm Druck. Die trans-Verbindung schmilzt bei 86–87°, die cis-Verbindung ist ein Oel.

Di-*iso*-propylsuccinylobernsteinsäureäther siedet bei 215–220° unter 15 mm Druck. Die trans-Verbindung schmilzt bei 116–117°, die cis-Verbindung ist ein Oel.

Aus diesen Aethern können die dialkylierten Diketone durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und durch Reduction mit Natrium in die betreffenden Chinite übergeführt werden. Letztere liefern endlich bei der Behandlung mit Bromwasserstoff Dibromide, welche beim Kochen mit Chinolin in die Dihydroverbindungen der betreffenden Homologen des Benzols übergehen. Als Beispiel seien die Eigenschaften der Diäthylverbindungen angeführt.

Diäthylidiketon in der trans-Form schmilzt bei 49–50°, in der cis-Form bei ca. 12°. Der Chinit ist syrupös. Die Bromide sind Oele. Das Dihydrodiäthylbenzol siedet bei 180–185° uncorr. und riecht terpenartig.

Zur Darstellung gemischter Alkylverbindungen, z. B. des Isopropylmethyläthers, war zunächst die der Monoalkylverbindungen nöthig. Man erhält dieselben durch Erhitzen eines Gemenges von Succinylobernsteinsäureäther und der Natriumverbindung desselben mit den Jodalkylen.

Die Monoalkyläther sind alle flüssig und lösen sich ohne Zersetzung in verdünnten Alkalien, was bei den Dialkyläthern selbstverständlich nicht der Fall ist. Sie liefern alle Diketone, Chinite und Dihydrobenzole mit einer Alkylgruppe. Die Methylverbindung siedet unter 15 mm Druck bei 181–182°, die Mono-*n*-propyl- und Isopropylverbindung bei circa 200°.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2122.

Gemischte Alkylverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers.

Da das Jodmethyl auf die Natriumverbindung des Aethers ausserordentlich viel leichter einwirkt als das Jodpropyl, kann man die gemischten Verbindungen nicht durch gleichzeitige Einwirkung beider Jodide erhalten. Ebenso wenig war es möglich, die Propylgruppe in die Monomethylverbindung einzuführen. Dagegen gelang die Darstellung von Methyl-Propylverbindungen durch Erhitzen der Natriumverbindung des Monopropyläthers mit Jodmethyl. Zu diesem Zweck erhitzt man die mit der berechneten Menge alkoholfreien Natriumalkoholats und Jodmethyl versetzte Benzollösung des Monopropyläthers 4—5 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf Wasserbadtemperatur. Der in Natronlauge unlösliche Theil des Reactionproductes wird darauf im Vacuum fractionirt.

Methyl-*n*-propylsuccinylobernsteinsäureäther
ist ein farbloses Oel, welches unter 15 mm Druck bei 195—200° siedet. Das Diketon schmilzt im rohen Zustande bei circa 80° und ist in Wasser schwer löslich.

Methyl-*iso*-propylsuccinylobernsteinsäureäther
ist ein farbloses Oel und siedet unter 15 mm Druck bei 195—200°. Das Diketon schmilzt in der *trans*-Form bei 64—65°, die andere scheint ölig zu sein. Schwerlöslich. Chinin und Dibromide sind ölig. Das Dibromid liefert endlich beim Erhitzen mit Chinolin das

Methyl-isopropyl-dihydrobenzol oder Dihydrocymol.

Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffes wurde bei 174° corr. gefunden, doch war derselbe noch etwas feucht¹⁾.

Das Dihydrocymol riecht sehr schwach terpenartig und verharzt sehr schnell an der Luft. Es entfärbt Permanganat augenblicklich und addirt Brom wie ein Terpen, das Bromid war aber nicht zum Krystallisiren zu bringen. Als der Kohlenwasserstoff über eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit geschichtet wurde, bildeten sich beim vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keine Krystalle, wie ich dieses beim synthetischen Dihydroparaxylol beobachtet habe.

Dieses Verhalten, sowie der niedrige Siedepunkt sprechen nicht dafür, dass der Körper mit dem Terpinen, mit welchem er sonst grosse Aehnlichkeit besitzt, identisch ist.

¹⁾ Die Correctur des Siedepunktes nimmt man am besten so vor, dass man eine Flüssigkeit von ähnlichem aber genau bekanntem Siedepunkt — in diesem Falle z. B. Cymol — in demselben Apparat destillirt. Man eliminirt auf diese Weise nicht nur die Fehler des Thermometers, sondern auch den Einfluss des Barometerstandes. Es wäre wünschenswerth, dass Sammlungen derartiger Flüssigkeiten käuflich zu haben wären, wie z. B. Härteskalen.

Bei der kleinen Menge von Material, welche mir zu Gebote stand, war ich indessen nicht im Stande, die Versuche zu wiederholen, um mit Bestimmtheit zu constatiren, ob das synthetische Dihydrocymol Terpinen oder ein noch unbekanntes Terpen ist. Jedenfalls gehört es aber sowohl seiner Entstehung als auch seinem Verhalten nach unzweifelhaft zur Klasse der Terpene, sodass hiermit endlich das Problem der künstlichen Darstellung eines Terpentins aus den einfachsten Materialien — Essigsäure oder Aceton oder Bernsteinsäure — definitiv gelöst ist.

Zum Schlusse sage ich Hrn. Villiger, welcher mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat, für seine ebenso eifrige wie erfolgreiche Hülfe meinen besten Dank.

47. P. Melikoff und Ch. Schwalbe: Chemische Untersuchung des Meteoriten von Grossliebenthal.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Der Meteorit, welcher als Gegenstand unserer Untersuchung diente, fiel am 7./19. November 1881, 7 Uhr Morgens, beim Dorfe »Grossliebenthal«, unweit Odessa, nieder.

Die Erläuterung der näheren Umstände, unter welchen dieser Fall stattfand, scheint hier insofern unnöthig, als Daubrée hiervon seiner Zeit in den Compt. rend. 1884, p. 323 schon Mittheilung machte. Daubrée zählt diesen Meteoriten seinem Aeusseren nach zu den »Sporadosidères oligosidères«, während nach Meunier solcher dem Typus »Lucéite« der Abtheilung »Oligosidères« angehört.

Der Meteorit wiegt über 8 kg. Seine Oberfläche stellt ein unregelmässiges Polyeder mit einer schwarzen 1 bis 1.5 mm dicken Rinde dar. Die Hauptmasse des Meteoriten ist hell aschgrau und feinkörnig. Aus derselben glänzen viele unregelmässige, eckige Metallkörner hervor, die vom Magneten angezogen werden. Ihre Grösse erreicht ungefähr 2 mm. Ausserdem sind in der Hauptmasse stellenweise noch Schwefeleisenkörner und schwarze kleine Krystalle von Chromeisenstein wahrnehmbar.

Der Meteorit ist im Mineralogischen Cabinet der Neurussischen Universität aufbewahrt, und war Herr Professor R. Prendel, Verwalter dieses Cabinets, so freundlich, ein Bruchstück uns zur Untersuchung freizustellen.

Das spec. Gewicht des grob zerriebenen Meteoriten wurde mittels Pyknometers bestimmt, indem die Luft im Vacuum entfernt wurde. Die Bestimmung ergab:

bei 20° C. spec. Gew. = 3.584.