

151. Alexander Károly: Über Bernsteinöl.

(Eingegangen am 16. März 1914.)

Die bisherige Forschung über das Bernsteinöl ergab kein brauchbares Bild seines Inhalts. Die Autoren¹⁾ begnügten sich zum Teil mit der Feststellung einiger physikalischen Konstanten. Die in Schmidts Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie²⁾ ausgesprochene Ansicht, daß das Öl neben einem Terpengemenge auch hydroaromatische Kohlenwasserstoffe enthalte, die, wie mir Hr. Geheimrat Schmidt auf meine Anfrage freundlichst mitteilte, der Dissertation von O. Dumcke »Über das Bernsteinöl«³⁾ entnommen ist, hat sich zwar durch meine Untersuchung bestätigt, beruhte aber bisher auf Reaktionen, die einen sicheren Schluß nicht zuließen. Weil das Öl zurzeit in großen Mengen zu billigem Preise käuflich ist, veranlaßte mich Hr. Geheimrat C. Liebermann eine nähere Untersuchung desselben vorzunehmen.

Als Ausgangsmaterial diente ein von der Firma Königswarter & Ebell, Linden vor Hannover, bezogenes »rektif. Bernsteinöl«, das sich von dem Rohöl durch seine Klarheit, hellere Farbe und niedrigere Siedetemperatur unterscheidet. Dieses von den hochsiedenden Anteilen bereits befreite Öl besitzt nicht mehr die dem Rohöl eigentümliche Fluoreszenz. A. Jolles will in den höhersiedenden Anteilen einen aldehyd- oder keton-artigen Körper gefunden haben. In dem von mir untersuchten, niedriger siedenden Öl konnte weder dieser Körper, noch Schwefel nachgewiesen werden. Da es nicht gelang, durch Abkühlen oder durch chemische Behandlung direkt aus dem Rohöl gut definierte Bestandteile herauszutrennen, blieb nur die Trennung auf physikalischem Wege übrig.

Das von mir verwendete Bernsteinöl⁴⁾ enthielt Säuren und Ester (in etwa gleicher Menge) — zusammen etwa 5—8% —, während der

¹⁾ L. Elsner, J. pr. [1] 26, 97 [1842]; Pelletier und Walter, Berz. J. 24, 617 [1845]; O. Döpping, A. 54, 239 [1845]; Marsson, J. 1850, 494; Flückiger, J. 1855, 645; Berthelot und Buignet, C. r. 50, 606; A. 115, 244 [1860]; Haller, A. ch. 27, 405; A. Jolles, D. 22, 288 [1893]; E. Aweng, Ar. 1894, 668; Schimmel & Co., Berichte, April 1903; M. Rakusin, Ch. Z. 29, 669; Schimmel & Co., Berichte, Oktober 1905.

²⁾ G. Schmidt, Lehrbuch der pharmaz. Chemie II, 2, 1337.

³⁾ Desgl. Königsberg 1883.

⁴⁾ Das Öl hatte folgende physikalische Konstanten: $d_{20} = 0.9072$, $n_{D,20}^{20} = 1.4893$, $\alpha_D = +16^\circ 62'$, ferner Säurezahl = 20.74—20.84, Esterzahl = 21.61.

Rest aus Kohlenwasserstoffen bestand. Die Säuren waren höhere Fettsäuren und wurden durch Ausschütteln mit verdünntem Alkali entfernt. Das entsäuerte Öl enthielt 83,7% C und 11,2% H. Um zunächst einen Überblick zu gewinnen, wurde es einer Rohfraktionierung unterworfen.

415 g Öl gaben bei 15 mm bis 85° Siedendes	80 g
85—110°	» 140 g
110—150°	» 180 g

Bei der genaueren Fraktionierung wurden nach einer großen Anzahl Destillationen 22 Fraktionen aufgefangen. Die meisten derselben enthielten sauerstoff-haltige Bestandteile, aber in so geringer Menge, daß die weitere Fraktionierung über Natrium, und zwar, da eine Zersetzung nicht beobachtet wurde, unter Atmosphärendruck vorgenommen wurde. Die Hauptmengen siedeten bei 154—177° (Terpene $C_{10}H_{16}$) und bei 240—260° (Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$). Die Fraktionen 154—177° gaben folgende Daten:

Sdp.	α_D	d_{20}	n_D^{20}	M.-R.	$[\eta]$
1. 154—158°	0	0.8473	1.4710	44.86	3.08
2. 159—162°	-1° 25'	0.8507	1.4705	44.81	3.03
3. 163—166°	-1° 25'	0.8591	1.4743	44.51	2.73
4. 167—172°	0	0.8642	1.4768	44.45	2.67
5. 172—177°	0	0.8648	1.4818	44.79	3.01

Ber. für $C_{10}H_{16}$ $[\eta]$ M.-R. 45.24; ber. für $[\eta]$ 3.40.

In guter Übereinstimmung hiermit ergaben die allerdings nur ölig erhaltenen Halogen- und Halogenwasserstoffsäure-Additionsprodukte Halogenwerte, die ebenfalls zwischen den einer und zwei ungesättigten Bindungen entsprechenden Zahlen lagen. Demnach dürften im Bernsteinöl sowohl bicyclische wie monocyclische Terpene enthalten sein.

Fraktion 154—158°: 0.1765 g Sbst.: 0.5689 g CO_2 , 0.1913 g H_2O

» 163—166°: 0.1884 » » 0.6088 » » 0.2052 » »

» 172—177°: 0.1817 » » 0.5861 » » 0.2006 » »

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.24. H 11.76.

Gef. » 87.91, 88.13, 87.97, » 12.04, 12.10, 12.27.

Fraktion 1: 0.3040 g Sbst. in 10.86 g Phenol 1.40° Depression.

» 3: 0.3182 » » » 10.86 » » 1.43° »

» 5: 0.5234 » » » 7.69 » » 3.45° »

$C_{10}H_{16}$. Ber. Mol.-Gew. 136. Gef. 140, 147, 142.

Fraktion 235—240°: 0.2477 g Sbst. in 10.86 g Phenol 0.86° Depression.

» 245—250°: 0.3272 » » » 7.69 » » 1.66° »

$C_{15}H_{24}$. Ber. Mol.-Gew. 204. Gef. 191, 201.

Addition von Brom. Die einzelnen konstant siedenden Fraktionen wurden zwecks Gewinnung der für Terpene häufig charak-

teristischen Additionsprodukte der Halogenwasserstoffsäuren und der Halogene der Einwirkung dieser Agenzien unterworfen. Es trat sofort lebhaftere Reaktion ein, bei der üblichen Arbeitsweise wurden aber trotz Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln und der verschiedensten Lösungsmitteln stets nur ölige Produkte erhalten. Das gleiche Ergebnis lieferten Versuche, die die Darstellung von Nitroso-halogeniden, Nitriten und Nitrosaten bezweckten. Um die Reaktion noch weiter zu mildern, ließ ich schließlich Brom in Dampfform in der Kälte einwirken, indem ich die einzelnen Fraktionen unter einer Schale mit Brom in einem mit Chlorcalcium-Rohr verschlossenen Glockenexsiccator aufstellte. Die Bromwasserstoff-Entwicklung dauerte mehrere Tage. Nach Entfernung der öligen Produkte durch Äther wurden lange, farblose Nadeln erhalten. Sie sind schwer löslich in Essigester, Aceton, Eisessig und Ligroin, etwas leichter in Benzol und Toluol. Die Verbindung sublimiert in kleinen Nadelchen und schmilzt, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 242°.

0.1683 g Sbst.: 0.1835 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.2405 g Sbst.: 0.3818 g AgBr.

C₉H₉Br₃. Ber. C 30.25, H 2.52, Br 67.22.

Gef. » 29.37, » 2.61, » 67.57.

Die Verbindung ist ungemein beständig. Das Brom ließ sich auch durch 10-stündiges Erhitzen mit Silberacetat in Eisessig auf 200° nicht eliminieren. Ebenso wirkungslos erwiesen sich die Destillation mit Chinolin, mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali, Reduktionsversuche mit Zink und Eisessig, Natriumalkoholat und vieles andre. In allen diesen Fällen wurde die Substanz unverändert wiedergewonnen. In viel konzentrierter Salpetersäure (1.40) löst sich die Verbindung beim Erwärmen leicht auf; sie scheidet sich daraus beim Abkühlen unverändert aus, wird aber beim längeren Erhitzen vollständig zerstört. Ähnlich wirken auch andre Oxydationsmittel, wie Chromsäure und Kaliumpermanganat. Der hohe Schmelzpunkt, wie die Widerstandsfähigkeit gegen die oben genannten Reagenzien charakterisieren die Substanz als einen brom-substituierten, aromatischen Kohlenwasserstoff, worauf auch die Zusammensetzung, die auf ein Tribrom-trimethylbenzol stimmt, hindeutet. Der Schmelzpunkt des Tribrom-hemimellitols liegt nach Jacobsen¹⁾ bei 245°, und ich halte eine Identität beider Verbindungen für sehr wahrscheinlich²⁾. Aus meiner Terpenfraktion (Sdp. 170—180°) dürfte diese Verbindung

¹⁾ Jacobsen, B. 19, 2517 [1886].

²⁾ Lapworth und Chapman, Soc. 77, 317. Sowohl von Jacobsen, wie von Lapworth und Chapman ist für diese Verbindung nur der Schmelzpunkt und die Schwerlöslichkeit in Alkohol angegeben.

durch Bromierung eines vorhandenen Dihydro-hemimellitols, C_9H_{14} , entstanden sein. Da ich durch Oxydation der gleichen Fraktion mit Salpetersäure (s. weiter unten) u. a. 1.3-Dimethyl-terephthalsäure erhielt und diese Säure auch aus Isodurool mit verdünnter Salpetersäure entsteht, so befindet sich im Bernsteinöl vermutlich auch ein Dihydro-isodurool, $C_{10}H_{16}$. Für das Vorliegen dieser Dihydroverbindungen sprechen sowohl der Wasserstoffgehalt, wie die physikalischen Daten. Hieraus muß man auf die Anwesenheit hydroaromatischer Verbindungen im Bernsteinöl schließen.

Durch die gleiche Behandlung der Sesquiterpen-Fraktion 245—255° erhielt ich eine Verbindung von ähnlichen Eigenschaften, aber noch weit geringerer Löslichkeit. Der Schmelzpunkt lag bei 254—256°.

Addition von Wasser. Da charakteristische direkte Produkte aus den Terpenen des Bernsteinöls nicht zu erlangen waren, versuchte ich eine indirekte Wasser-Anlagerung zu bewirken. Ich bediente mich zu dem Zwecke der Hydratationsmethode von Bertram und Walbaum¹⁾, wobei es mir auch gelang, einen Terpenalkohol aus dem Bernsteinöl zu gewinnen.

500 g der nur durch zweimalige Destillation gereinigten Fraktion 150—170° wurden mit 1250 g Eisessig verdünnt und nach Zusatz von 50 g 50-prozentiger Schwefelsäure drei Stunden auf etwa 60° erwärmt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser gegossen, das oben schwimmende Öl abgetrennt und behufs Verseifung etwaiger Acetate mit 250 g Ätzkali in 1½ l Alkohol gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols blieb ein Öl zurück, das in Wasser gegossen, in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und durch Verdampfen des Äthers als Öl zurückgewonnen wurde. Bei der Rektifikation gingen bei 150—170° noch ca. 80% des der Analyse nach unveränderten Kohlenwasserstoffes über, der aber keinen Terpenalkohol mehr lieferte. Beim weiteren Destillieren setzten sich im Ansatzrohr des Kolbens zunächst kleine, sternförmige Kryställchen ab, die allmählich zu Blättchen auswuchsen und das ganze Kühlrohr erfüllten. Die Ausbeute betrug 5—10% der angewandten Ölfraktion, auf das gesamte Rohöl berechnet 3—4%. Im Kolben blieb ein brauner, viscoser Rückstand (etwa 50 g), der sich nicht mehr unzersetzt destillieren ließ und auch nach monatelangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

In den meisten organischen Lösungsmitteln lösten sich die Blättchen spielend leicht. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wurde die Substanz in schneeweißen, sechsseitigen Täfelchen erhalten, die noch nicht vollständig scharf bei 181—183° schmolzen. Durch Sublimation wurde der höchstbeobachtete Schmp. 186—188° erreicht. Die Verbindung besitzt einen sowohl an Menthol wie an Campher erinnernden Geruch, sublimiert leicht und ist optisch-inaktiv.

¹⁾ J. pr. [2] 49, 1 ff. [1894]

0.1699 g Sbst. (bei der Siedehitze des Chloroforms im Vakuum getrocknet):
0.4827 g CO₂, 0.1763 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.69.

Gef. » 77.48, » 11.54.

Diese Substanz ist offenbar identisch mit einer Verbindung derselben Zusammensetzung, welche Berthelot und Buignet¹⁾ bei der Destillation von Bernsteinpulver mit Ätzkali und Wasser in kleiner Menge (3 g pro Kilo Bernstein) erhielten, und welche sie als Bernstein-Campher und als von Borneol verschieden bezeichneten. Aweng²⁾ gibt für die Substanz den Schmp. 184° an, spricht sie aber ohne Beweis als Borneol an.

Sowohl gegen Permanganat-Lösung wie gegen Brom (in Chloroform gelöst) verhielt sich die Substanz als gesättigt. Es handelt sich demnach um einen bicyclischen, gesättigten Alkohol, der aus einem bicyclischen, einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff entstanden gedacht werden muß. In der Annahme, daß es sich um Borneol handle, dessen Schmelzpunkt (204°) nur durch die äußerst hartnäckig anhaftenden Spuren von Öl heruntergedrückt sei, wurden einige Derivate dargestellt.

Das Phenylurethan der Substanz, nach Bertram und Walbaum³⁾ dargestellt, schmilzt bei 137—138°. Parallel hergestelltes Bornyl-phenylurethan schmolz übereinstimmend mit den Angaben Bertrams bei 138—139°, eine Mischprobe ergab 137—138°.

0.1523 g Sbst.: 0.4171 g CO₂, 0.1173 g H₂O. — 0.2018 g Sbst.: 9.4 ccm N (24°, 772 mm).

C₁₇H₂₃O₂N. Ber. C 74.72, H 8.42 N 5.13.

Gef. » 74.69, » 8.56, » 5.34.

Die Phthalestersäure, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz bei 118—119°.

0.1627 g Sbst. (bei der Siedehitze des Chloroforms getrocknet): 0.4255 g CO₂, 0.1079 g H₂O.

C₁₈H₂₂O₄ Ber. C 71.52, H 7.28.

Gef. » 71.33, » 7.36.

0.8770 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 29.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

Ber. KOH 18.58. Gef. KOH 18.68.

Beim Ansäuern der Lösung wurde die freie Estersäure wiedergewonnen, die unverändert bei 118—119° schmolz. Dagegen schmolz die zum Vergleich aus käuflichem Borneol dargestellte Phthalestersäure entsprechend der Literaturangabe bei 164—165°. Diese beträchtliche Abweichung aufzuklären, ist mir bisher nicht gelungen. Durch Verseifung erhält man aus beiden Derivaten den Alkohol zurück, eine Erhöhung des Schmelzpunktes desselben konnte aber auch auf diese Weise nicht erzielt werden.

¹⁾ C. r. 50, 606; A. 115, 244 [1860].

²⁾ Ar. 1894, 668.

³⁾ J. p. [2] 49, 5 [1894].

O. Aschan¹⁾ benutzte zur Unterscheidung des von ihm entdeckten Camphen-hydrats von Borneol neben andrem auch das Verhalten zur Salpetersäure. Ich führte die Probe in der von Aschan angegebenen Weise aus und fand ähnliche Reaktionen wie er für Camphen angibt. Wie weiter unten gezeigt wird, spaltet der Alkohol leicht Wasser ab und liefert hierbei — wie Borneol — Camphen. Borneol spaltet dagegen nur ziemlich schwer Wasser ab und zeigt auch gegen Salpetersäure ein etwas abweichendes Verhalten.

Zur weiteren Prüfung wurde der Terpen-Alkohol mit Chromsäure oxydiert. Borneol gibt hierbei bekanntlich Campher. In der Tat resultierte ein Keton, $C_{10}H_{16}O$, dessen Semicarbazon in schönen, strauchartig gruppierten Nadelchen kristallisierte und bei 232° schmolz. Das aus käuflichem Campher hergestellte Semicarbazon schmolz bei 238° . Eine Mischprobe ergab keine wesentliche Depression. Allerdings schien ein kleiner Unterschied in der Löslichkeit beider Verbindungen in Methylalkohol vorhanden zu sein. Wie auch Wallach angibt, löst sich Campher-semicarbazon in Methylalkohol nur recht schwer, so daß 1 g etwa 30 ccm des Lösungsmittels erfordert. Das von mir erhaltene Präparat löste sich dagegen in Methylalkohol ziemlich leicht, 1 g in 10—12 ccm

0.1886 g Sbst.: 0.4356 g CO_2 , 0.1575 g H_2O . — 0.1547 g Sbst.: 27.51 ccm N (23° , 764 mm).

$C_{11}H_{19}ON_3$. Ber. C 63.16, H 9.09, N 20.10.
Gef. » 62.99, » 9.28, » 20.26.

Sowohl das Keton, wie das Semicarbazon erwiesen sich, wie zu erwarten war, als optisch-inaktiv.

Wie auch schon die oben mit Salpetersäure ausgeführte Prüfung zeigte, ließ sich eine Wasserabspaltung aus dem Terpen-Alkohol leicht bewerkstelligen und nach den oben gemachten Beobachtungen war hierbei als Reaktionsprodukt Camphen zu erwarten. Diese Erwartung bestätigte sich auch. Die Reaktion wurde nach Wallach²⁾ mit Kaliumdisulfat durchgeführt und als alleiniges Produkt in guter Ausbeute reines Camphen vom Sdp. $158-161^{\circ}$ und Schmp. 49° erhalten.

0.1102 g Sbst.: 0.3548 g CO_2 , 0.1161 g H_2O .

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.24, H 11.76.
Gef. » 87.81, » 11.70.

Oxydationsversuche.

1. Mit Kaliumpermanganat. Es wurde versucht, nach Wagner durch Oxydation des Bernsteinöls mit einprozentiger Permanganat-Lösung unter Eiskühlung zu einem Glykol zu gelangen. Die gesamte, portionsweise zugesetzte Permanganat-Lösung wurde hierbei sofort entfärbt. Während aber der größte Teil der angewandten Fraktion bei der nachfolgenden Wasserdampf-Destillation unverändert zurück-

¹⁾ A. 383, 19—20 [1911].

²⁾ A. 230, 233 [1885].

gewonnen wurde, erlitt ein Teil schon eine Aufspaltung, und es entstand eine Fettsäure, vermutlich Heptylsäure, $C_6H_{13}.COOH$, deren Silbersalz ergab:

0.2240 g Sbst.: 0.1020 g AgBr.

$C_7H_{13}O_2Ag$. Ber. Ag 45.57. Gef. Ag 45.54.

Der Versuch wurde mit einer $\frac{1}{2}$ -prozentigen Kaliumpermanganat-Lösung wiederholt, wobei ständig in Kohlensäure-Atmosphäre gearbeitet wurde. Das Ergebnis war aber das gleiche. Das wiedergewonnene Kohlenwasserstoff-Gemisch hatte einen weit angenehmeren Geruch als das angewandte, in seinen Reaktionen verhielt es sich aber demselben vollständig gleich.

2. Mit Salpetersäure. In der Kälte wirkt Salpetersäure, spez. Gew. 1.30, auf das Bernsteinöl nur sehr langsam ein, in der Wärme verläuft dagegen die Reaktion äußerst heftig. Stärkere Säuren verschlechtern die Ausbeute und liefern auch weniger durchsichtige Resultate. Ähnlich verhält es sich mit verdünnterer Säure.

680 ccm konzentrierte Salpetersäure (1.48) wurden mit 400 ccm Wasser verdünnt und gelinde erwärmt. In diese wurden — um eine zu stürmische Einwirkung zu verhindern — 50 g der Fraktion 170—180° in der Weise eingetragen, daß die Operation etwa 3—4 Stunden in Anspruch nahm. Die Reaktionsflüssigkeit wurde dann noch weitere 4—5 Stunden auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten, wobei sich alles auflöste. Beim Erkalten schied sich eine gelblichweiße, klebrige Masse von Säure-Charakter ab. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt betrug nahezu 10 g. Zur Entfernung der indifferenten Verunreinigungen wurde in Sodalösung mit Äther mehrmals durchgeschüttelt. Beim Ansäuern der Sodalösung fiel die freie Säure als weißes, amorphes Pulver aus. Dieses stellte trotz des einheitlichen Aussehens ein Gemisch zweier Säuren dar, deren Trennung durch anhaltendes Kochen mit viel Alkohol gelang.

Die in Alkohol unlösliche Säure wurde analysiert und als Terephthalsäure erkannt. Der für diese Säure charakteristische und gleichfalls analysierte Dimethylester krystallisierte in wasserklaren Prismen und schmolz richtig bei 140°.

Die alkohol-lösliche Säure erwies sich als eine zweibasische Säure der Formel $C_{10}H_{10}O_4$, die höchstwahrscheinlich mit der von Janasch und Weiler durch Oxydation des Isodurols mit verdünnter Salpetersäure erhaltenen 1.3-Dimethyl-2.5-dicarbonensäure (1.3-Dimethyl-terephthalsäure) vom Schmp. 297—298° identisch ist. Aus der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, schmolz sie bei 290—293°. Ausbeute 5—7 g.

0.1881 g Sbst.: 0.4227 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.1928 g Sbst.: 0.4372 g CO₂, 0.0837 g H₂O; 0.1080 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 11.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.75, H 5.10, KOH 57.83.
Gef. » 61.29, 61.85, » 4.81, 4.82, » 57.91.

Das Silber- und Bleisalz fallen als krystallinische Niederschläge aus.

0.3252 g Sbst.: 0.1713 g Ag.

C₁₀H₈O₄Ag₂. Ber. Ag 52.92. Gef. Ag 52.68.

0.1749 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.1219 g PbSO₄.

C₁₀H₈O₄Pb. Ber. Pb 51.89. Gef. Pb 51.52.

Die Entstehung dieser Säure ist aus einem Terpen-Kohlenwasserstoff nicht erklärlich. Ihr Auftreten dürfte vielmehr als ein weiterer Beweis für die oben ausgesprochene Ansicht sein, daß im Bernsteinöl neben einem Terpengemenge auch andre hydroaromatische Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Vor allem wohl zweifach hydrierte Benzol-Homologe, eine Körperklasse, die infolge ihrer doppelt ungesättigten Natur mit den monocyclischen Terpenkörpern in Beziehung steht. Der obiger Säure zugrunde liegende Kohlenwasserstoff dürfte ein noch unbekanntes 1.2.3.5-Tetramethyl-dihydrobenzol (Dihydro-isoduro) sein.

Durch sehr langsames Einengen der salpetersauren Mutterlauge auf etwa 150 ccm wurde eine in großen Prismen krystallisierende dritte Säure erhalten, die stickstoffhaltig war. Aus verdünntem Alkohol gereinigt, schmolz sie bei 189—190°. Ausbeute 2.1 g.

0.1673 g Sbst.: 0.3259 g CO₂, 0.0613 g H₂O. — 0.1910 g Sbst.: 13.0 ccm N (21°, 756 mm). — 0.6200 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 34.50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

C₈H₇O₄N. Ber. C 53.04, H 3.86, N 7.73, KOH 30.99.
Gef. » 53.13, » 4.07, » 7.74, » 31.21.

Die von Noad¹⁾ und Fittica²⁾ beim Behandeln von Cymol mit höchst konzentrierter Salpetersäure erhaltene 2-Nitro-1-methylbenzol-4-carbonsäure (2-Nitro-*p*-toluylsäure) schmilzt bei 189—190°. Beide Säuren dürften identisch sein.

Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ A. 63, 297 [1847].

²⁾ A. 172, 309 [1874].