

Schliesslich will ich bemerken, dass die obige Untersuchung das Resultat bestätigt, zu welchem Wallach¹⁾ unlängst bei seinen schönen Untersuchungen über das Cineol hinsichtlich der Structur der Propylgruppe gelangt ist. In der That hat man nunmehr keinen Grund zu bezweifeln, dass alle in der Natur vorkommenden Terpene und Campherarten, wie dies für die Harzessenz schon früher von Kelbe nachgewiesen ist, Isopropylderivate sind.

81. Oskar Widman: Ueber Aethylpropylbenzole.

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte befindet sich ein Aufsatz von Paul von der Becke²⁾, welcher mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Der Verfasser hat das Aethylbenzol bei gewöhnlicher Temperatur mit normalem Propylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid behandelt. »Nach vielem Fractioniren« bekam er dabei folgende Fractionen:

I.	150—155°	ungefähr	12	ccm,
II.	178—185°.	»	37	»
III.	189—195°	»	50	»
IV.	195—201°	»	53	»
V.	201—208°	»	10	»

Dem, der irgend eine Erfahrung auf diesem Gebiete besitzt, erhellt es, dass hierbei auch nicht annäherungsweise reine Kohlenwasserstoffe erhalten worden sind und dass ihre weitere Untersuchung mit grosser Unsicherheit behaftet sein wird, indem es auf einen Zufall ankommen muss, wenn es gelingt, aus irgend einer von diesen Fractionen ein wirklich reines chemisches Individuum zu bekommen.

Der Inhalt der vorstehenden Abhandlung: »Ueber die Constitution des Cymols« erweist am besten, welche grosse Sorgfalt auf Untersuchungen dieser Art verwendet werden muss und wie leicht auch erfahrene Forscher ganz unrichtige Ergebnisse erhalten können. In welchem Grade nun Becke Sorgfalt auf die fragliche Arbeit verwendet hat, darüber ist es schwierig zu urtheilen; dass es ihm aber nicht gelungen ist, zu reinen Verbindungen zu gelangen, davon enthält der Aufsatz selbst deutliche, innere Kriterien.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 319 (1890).

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3191.

Aus den Fractionen von 189—195° und 195—201° giebt der Verfasser an, zwei reine Kohlenwasserstoffe, Meta- (Siedep. 190—192°) und Paraäthylisopropylbenzol (Siedep. 197—198°) erhalten zu haben. Ausser den Kohlenwasserstoffen selbst ist nur ein einziges Salz aus jeder Reihe, aus der Metareihe ein Baryumsalz, aus der Parareihe ein Magnesiumsalz, analysirt worden. Uebrigens sollen die beiden Kupfersalze mit 4 Molekülen Wasser kystallisiren, analytische Data sind aber in diesem Falle nicht mitgetheilt. Wenn nun diese Thatsachen unmöglich als ausreichend angesehen werden können, um die beiden neuen Kohlenwasserstoffe zu charakterisiren und wenn man aus ihnen nicht schliessen kann, dass es Becke wirklich gelungen ist, seine Verbindungen in reinen Zustand zu bringen, so sind dagegen die Angaben, welche er weiter liefert, zureichend, um entschieden darzulegen, dass die beschriebenen Körper Mischungen sind. Die beiden Kaliumsalze waren nämlich amorph und die Sulfamide, welche sonst immer in ähnlichen Fällen (z. B. von *p*-Aethylpropylbenzol, *p*-Methylpropylbenzol, *m*- und *p*-Methylisopropylbenzol u. s. w.) wohl kryallisiren und charakteristische Schmelzpunkte aufweisen, werden in diesen Fällen als flüssig angegeben. Hinsichtlich des *p*-Sulfamids wird geäussert, dass »es durch langes Stehen im Exsiccator theilweise fest wird« — woraus ja ganz deutlich hervorgeht, dass eine Mischung vorliegt. Unter solchen Verhältnissen sind auch die aus den amorphen Kaliumsalzen dargestellten Kohlenwasserstoffe Mischungen.

Becke hat indessen nicht nur die Fractionen von 189—195° und 195—201° untersucht, sondern glaubt auch ermittelt zu haben, was die übrigen Fractionen sind. Die Fraction von 150—155° wurde als Isopropylbenzol und die Fraction von 179—185° als Diäthylbenzole erkannt, von welchen besonders das *m*-Diäthylbenzol als solches »charakterisirt« wurde. Die Beweise dafür sind aber wohl kaum als befriedigend anzusehen. Mit einem gewissen Erstaunen liest man dann folgende Zeilen in Becke's Abhandlung:

»Die Fraction von 204—208° ist wohl nach den Angaben von Spica (?) als Diisopropylbenzol anzusehen, dieselben sind indessen nicht untersucht worden und war deshalb eine nähere Kennzeichnung nicht möglich.«

Wie man sieht, drückt sich der Verfasser hier mit einer gewissen Zweifelhaftigkeit aus, dies hindert ihn jedoch nicht, ein paar Zeilen weiter unten ganz kategorisch zu äussern: »Aus dem aus dem Aethylbenzol regenerirten Benzol hat sich dann durch Einwirkung des Propylbromids Isopropylbenzol resp. Diisopropylbenzol gebildet.«

Durch das Behändeln des Aethylbenzols bei gewöhnlicher Temperatur mit normalem Propylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält Becke somit folgende Kohlenwasserstoffe: Isopropyl-

benzol, Diäthylbenzole, *p*- und *m*-Aethylisopropylbenzol und Diisopropylbenzole. Dieses höchst auffallende Resultat stützt sich auf vier analytische Bestimmungen und diese beziehen sich auf nur zwei von diesen Kohlenwasserstoffen.

Hinsichtlich der Resultate weist Becke auf die Beobachtungen von Anschütz und Immendorff über die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die Homologen des Benzols bei ihrer Siedetemperatur hin. Nun hat Becke selbst nur Zimmertemperatur angewendet und glaubt damit nachgewiesen zu haben, dass Aluminiumchlorid auch bei gewöhnlicher Temperatur eine Absprengung der Seitenketten bewirkt. In welchem Grade der Beweis stichhaltig ist, dürfte aus dem Obigen hervorgehen. Ich selbst habe neuerdings zwei verschiedene Synthesen von Kohlenwasserstoffen, Isopropylbenzol¹⁾ und Methylisopropylbenzol, mit Anwendung der Aluminiumchloridmethode nach dem Verfahren von Sempotowski ausgeführt, d. h. mit längerer Erwärmung auf dem Wasserbade, nachdem die erste heftige Reaction nachgelassen hatte, und dabei ausser hochsiedenden Retortenrückständen nur Benzol resp. Toluol, welche im Ueberschuss zugegen waren, und die gesuchten Verbindungen erhalten. Zu ähnlichen Resultaten sind auch andere Forscher, z. B. Kelbe, gelangt.

Wenn diese Kritik der Becke'schen Untersuchung sich bisher auf Analogien und auf nachweisbare Mängel in der Ausführung hat stützen müssen, so tritt die Unsicherheit seiner Forschungsmethode am Schlusse der Arbeit direct und besonders deutlich hervor.

Er hat nämlich das zuvor von mir²⁾ beschriebene *p*-Aethylpropylbenzol untersucht und scheint dabei ganz derselben Methode, wie bei seinen anderen Untersuchungen, gefolgt zu sein. Hier stellt er auch ein Salz — das Magnesiumsalz — dar, und führt dieses in das Sulfamid über. Er hat die Bildung zweier Sulfonsäuren nicht beobachteten können und findet den Schmelzpunkt des Sulfamids bei 84° liegend. In der That werden, wie ich genau beschrieben habe, beim Lösen des Kohlenwasserstoffs in Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren gebildet, von welchen die eine (α -) in etwa doppelt so grosser Menge wie die andere (β -) auftritt. Von den Sulfamiden schmilzt das eine bei 112 bis 113°, das andere bei 108°. Dass Becke den Schmelzpunkt 84° gefunden hat, ist nicht gerade auffallend, da er nicht die Säuren hat scheiden können und Mischungen immer niedrigere Schmelzpunkte als die Componenten besitzen.

Hinsichtlich des *p*-Aethylpropylbenzol- β -sulfamids kann ich nun meine früheren Angaben mit folgenden krystallographischen Daten vervollständigen, welche Dr. A. G. Högbom mir gefälligst mitgetheilt hat. Die Krystalle hatten ein kubenhähnliches Aussehen.

¹⁾ Siehe vorstehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3080.

Krystallsystem hexagonal, rhomboëdrisch-hemiëdrisch.

$$a:c = 1:1.0365.$$

Beobachtete Formen: $\{10\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}0\}$

Die meisten Krystalle hatten nur die Flächen des Grundrhomboiders ausgebildet; bei einigen traten jedoch die anderen Flächen als schmale Leisten auf. Durchgänge parallel mit dem Grundrhomboider sehr deutlich.

Messungen:

$10\bar{1}1 : 1101$	$83^0.12' - 83^0.22'$	Mittel	$83^0.18'^*$
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}2$	$41^0.33' - 42^0.8'$	»	$41.045'$
$11\bar{2}0 : 10\bar{1}1$	$48^0.17' - 48^0.24'$	»	$48^0.20'$
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}2$	$86^0.46'$	Ber.	$81^0.1'$

Upsala. Universitätslaboratorium, im Januar 1891.

82. N. Zelinsky und A. Besredka: Ueber das gegenseitige Verhalten der Dimethylglutar- und Trimethylbernsteinsäuren und über die stereoisomeren Trimethylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorliegenden Untersuchung, welche noch nicht ganz beendigt ist, wollen wir zeigen, dass auch auf künstlichem Wege bereitete gesättigte Verbindungen, welche nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, in zwei isomeren Modificationen existiren können. Solche Fälle der Isomerie werden von der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie vorausgesetzt, jedoch unter der Bedingung, dass derartige Isomere ein gleiches und diametral entgegengesetztes optisches Drehungsvermögen besitzen müssen.

Ausserdem müssten wir der Theorie zufolge die Existenz eines dritten, inactiven, aus beiden activen zusammengesetzten, Isomeren voraussetzen, wie es bei den Weinsäuren der Fall ist.

Eine glänzende Bestätigung der scharfsinnigen Le Bell-van't Hoff'schen Hypothese erblicken wir in der vor kurzer Zeit mitgetheilten Arbeit von F. Schardinger¹⁾; leider ist diese Arbeit in extenso noch nicht veröffentlicht worden.

¹⁾ Chem. Zeit. 1890 No. 101 S. 1708. Acad. d. Wissensch., Wien.