

Die Formel $C_4 H_5 Cu N O_4 + 4\frac{1}{2} H_2 O$ verlangt:

$H_2 O$	29.59 pCt.	Cu	23.02 pCt.
gef.	29.42 pCt.		23.05 pCt.

Aus dem Filtrat vom $Cu_2 S$ wurde durch Eindampfen wiederum Asparaginsäure erhalten, leider nur in sehr geringer Menge.

0.1449 Gr. gaben 0.1900 CO_2 und 0.0741 $H_2 O$

	Berechnet.	Gefunden.
C_4	36.09	35.76
H_7	5.26	5.68.

Die Bildung von Asparaginsäure ist somit nachgewiesen. Ihre Menge erscheint allerdings nur gering, doch ist es sehr wohl möglich, dass sie bei Veränderung der Bedingungen für Bildung, bei längerer oder kürzerer Digestion sehr viel reichlicher auftritt. Ausserdem ist das Verfahren bei der Darstellung mit grossem Verlust verbunden, vielleicht auch an sich nicht gerade zweckmässig. Diese Punkte müssen durch spätere Untersuchungen aufgeklärt werden. Die kupferhaltige Flüssigkeit nach Abscheidung des asparaginsäuren Kupfers gab, durch $H_2 S$ entkupfert und eingedampft, eine relativ reichliche Menge eines fast farblosen, stark sauren Syrups, aus dem Glutaminsäure indess nicht erhalten werden konnte.

300. T. Slawik: Ueber die Elektrolyse des Kaliumphenylacetats.

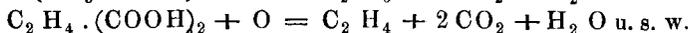
(Eingegangen am 20. Juli.)

Kolbe¹⁾ hat zuerst im Jahre 1849 durch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine wässrige Lösung von Kaliumacetat, das Methyl erhalten, wobei ausserdem Kaliumcarbonat, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Methylacetat, als weitere Zersetzungsprodukte, beobachtet worden sind. E. Bourgoïn²⁾ hat ferner durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass sowohl Säuren, als auch Salze organischer oder anorganischer Natur, durch die Wirkung des elektrischen Stromes, in ein basisches Element (Wasserstoff oder Metall) am negativen Pole, und in das Säureanhydrid, oder in den, dem Metalle, oder den basischen Wasserstoffatomen der Säure entsprechenden Sauerstoff, am positiven Pole, zerlegt werden. Andere Zersetzungsprodukte organischer Säuren entstehen durch einen sekundären Prozess, und zwar, nicht durch direkte Wirkung der Elektrizität, sondern durch die Oxydation des in *status nascendi* auftretenden Sauer-

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. LXIX, S. 259.

²⁾ Compt. rend. 65, SS. 892, 998.

stoffs, den immer beträchtliche Mengen von Ozon begleiten, was auch andere Forscher wie Schönbein, Meidinger, C. Hoffmann¹⁾ und A. Rundspaden²⁾ thatsächlich bewiesen haben. Nach Bourgoin's Ansicht oxydirt dieser Sauerstoff direkt den Kohlenstoff oder den Wasserstoff der abgeschiedenen Säure oder auch beide zugleich, was durch folgende Formelgleichung ausgedrückt wird:



Wenn aber in Folge der Oxydation, gleichzeitig Kohlenstoff und Wasserstoff angegriffen werden so ist nach E. Bourgoin der Verlauf ein anormaler, was z. B. bei der Bernsteinsäure der Fall ist welche direkt in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser zerlegt wird. In Folge dieser zwei nebeneinander gleichzeitig verlaufenden Oxydationen, entstehen intermediäre Produkte so z. B. fand derselbe Forscher bei der Electrolyse der Bernsteinsäure neben Acetylen auch Aethylen.

E. Bourgoin wiederholte Kolbe's Versuche und studirte sowohl die Electrolyse des Kaliumacetats in neutraler und in alkalischer Lösung als auch die der freien Essigsäure. Seine ausführlichen Untersuchungen stehen prinzipiell mit den von Kolbe angeführten Resultaten im Einklange, nur fand Bourgoin keine Aether. In gleicher Weise untersuchte derselbe die Zersetzung des Kaliumtartrates und der freien Weinsäure; diese lieferte ausser den analogen Zersetzungsprodukten auch Essigsäure.

Von den aromatischen Säuren kennt man nur das Verhalten der Benzoësäure, die nach E. Bourgoin's Untersuchungen analog zersetzt wird und Kohlendioxyd und Wasser als Endprodukte der Zersetzung liefert. Gestützt auf die angeführten Thatsachen, beschloss ich, das Verhalten anderer aromatischer Säuren und ihrer Salze unter der Einwirkung des elektrischen Stromes zu untersuchen, und theile in folgenden Zeilen die Ergebnisse der Versuche mit, die ich in dieser Richtung mit der Phenyllessigsäure, unter der Leitung des Hrn. Prof. Radziszewsky in seinem Laboratorium ausgeführt habe.

1. Electrolyse des neutralen Kaliumphenylacetats.

Mit wässriger, neutraler Lösung dieses Salzes, von 1.11 specifischem Gewichte wurde ein eigens dazu zusammengestellter Apparat gefüllt. Derselbe bestand aus einem grösseren Glasgefässe, das innen, mittelst eines gut angepassten Korkes, einen mit Thierblase am Boden versehenen Glaszylinder fasste. Der beschickte Apparat wurde mit einer, aus vier Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie in

¹⁾ Pogg. Annal. 132, S. 607.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. CLI, S. 380.

Verbindung gebracht. Eine lebhafte Gasentwicklung trat allsogleich ein; nach zwei Stunden reagirte die am positiven Pole ausgeschiedene Flüssigkeit stark sauer und hatte den Geruch nach Bittermandelöl angenommen, während die am negativen Pole befindliche Flüssigkeit alkalische Reaction erwies. Nach 12 Stunden wurde die Lösung am + Pole ganz braun und schied ein festes, mit der anhängenden braunen Lösung verunreinigtes, nach Bittermandelöl stark riechendes, Produkt aus. Dasselbe wurde, so wie die saure braune Lösung aus dem inneren Gefässe herausgenommen. Aus der Lösung fällte ich mit Salzsäure die organische Säure heraus, die von Chlorkalium und Salzsäure befreit, und, mit dem festen gereinigten Produkte, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. Das saure Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt, etwas eingeengt, lieferte mit Salzsäure versetzt, eine Säure, die gereinigt und getrocknet, den Schmelzpunkt der Phenyllessigsäure 76.5° C besass. Das Silbersalz derselben, gab bei der Analyse 44.57 pCt. Ag; (das Silberphenylacetat $C_8 H_7 O_2 Ag$ enthält der Theorie nach 44.628 pCt. Ag.

Die wässrige Lösung in der Retorte bestand auch aus Phenyllessigsäure und aus einer braunen, harzigen, in Wasser unlöslichen Masse. Die am positiven Pole ausgeschiedenen Gase bestanden aus Sauerstoff und Kohlendioxyd, am negativen Pole wurde nur Wasserstoff gefunden. Die Volumen der am positiven Pole und der am negativen Pole angesammelten Gase im Hofmann'schen Apparate gemessen, ergaben das Verhältniss von 2 zu 3. In dem am positiven Pole abgeschiedenen Gasgemenge macht das Kohlendioxyd $\frac{1}{3}$ des Volumens aus was aus folgender eudiometrischer Bestimmung ersichtlich ist:

375 C. C. }	Gasgemenge nach vollendeter	}	250 C. C. }	} unabsorbirten
300 C. C. }	Absorption durch KHO erga-		199 C. C. }	
	ben im Rückstande:			

Unter den am negativen Pole abgeschiedenen Gasen konnte ausser Wasserstoff kein anderes Gas nachgewiesen werden.

2. Elektrolyse des Kaliumphenylacetats in alkalischer Lösung.

Der früher beschriebene Apparat wurde mit einer Lösung von Phenyllessigsäure in wässrigem Kaliumhydroxyd gefüllt. (Auf ein Molekül Säure wurden zwei Moleküle KHO genommen. Die Lösung besass eine Dichte von 1.15.) Durch die Wirkung des elektrischen Stromes trat die Zersetzung sogleich ein. Nach einigen Stunden reagirte die Lösung am positiven Pole sauer, wurde braun und liess den Geruch nach Bittermandelöl wahrnehmen. Nach längerer Zeit wurden feste Produkte abgeschieden, die noch mehr wie im ersten Falle mit einer harzigen braunen Masse verunreinigt waren. Ausserdem stieg die Flüssigkeitssäule in inneren Gefässe über das Niveau

der im äusseren, obwohl sie ursprünglich, in beiden, zu gleicher Höhe gefüllt worden waren. Am positiven Pole wurden Sauerstoff und Ozon ausgeschieden; die Gegenwart des letzteren verrieth sich schon durch den charakteristischen Geruch und wurde mittelst Ozonometerpapiere nachgewiesen. Unter den am negativen Pole ausgeschiedenen Gasen wurde ausser Wasserstoff kein anderes Zersetzungsprodukt vorgefunden. Das Volumverhältniss der am positiven Pole zu den am negativen Pole ausgeschiedenen Gasen, war anfänglich wie 1 : 4.5, sobald aber die Abscheidung der freien Säure eingetreten ist, wie 1 : 4. — Nach zweitägiger Einwirkung wurde die dunkelbraune Masse gesammelt und mit Aether extrahirt; aus dem ätherischem Auszuge wurde, nach dem Verdampfen des letzteren, ein festes gelbes Produkt mit charakteristischem, gewürzhaftem Geruche ausgeschieden, welches in Alkohol gelöst und mittelst Thierkohle gereinigt. nach mehrmaligem Umkrystallisiren, eine weisse, warzenförmige Masse darstellte. Bei der Schmelzpunktbestimmung erwies sich dieselbe als ein Gemenge von zwei Körpern, von denen der eine bei 90° — 93° C, der andere aber über 115° C schmilzt. Aus dem Schmelzpunkte schliessend konnte man die Anwesenheit des Benzyls vermuthen, jedoch mit Aetzkali und Weingeist erhitzt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, wurde eine so geringe Menge einer Säure ausgeschieden, dass selbst eine Schmelzpunktbestimmung nicht ausgeführt werden konnte. — Die von dem ätherischen Auszuge getrennte, braune Lösung, wurde mit Salzsäure gefällt, und die ausgeschiedene und mit kaltem Wasser gewaschene Säure, wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Die aus dem sauren Filtrate abgeschiedene Säure schmilzt bei 76.5° C. Die Analyse des Silbersalzes ergab 44.505 pCt. Ag. (Theoretisch enthält das Silberphenylacetat 44.628 pCt. Ag.) — Der Rückstand in der Retorte bestand nur aus Phenylelessigsäure und einer braunen harzigen Masse, die in Alkohol und Aether löslich ist, unlöslich aber in Wasser. Das beim Ausfällen der ursprünglichen braunen Lösung erhaltene Filtrat, welches neben kleinen Mengen Chlorkalium und Salzsäure, einen Theil der in Wasser gelösten freien Phenylelessigsäure und andere, dunkelgelb gefärbte, in Wasser lösliche Produkte enthält, wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Das trüb' übergehende Destillat enthielt, ausser der Phenylelessigsäure, auch einige Tropfen einer Verbindung, welche specifisch schwerer als Wasser war, einen Geruch nach Benzylalkohol besass, deren Menge aber so gering war, dass eine eingehende Untersuchung sich als unmöglich erwies.

3. Elektrolyse freier Phenylelessigsäure,

Eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von Phenylelessigsäure wurde im Hofmann'schen Apparate der Zersetzung unterworfen. Die Reaction verlief sehr langsam und das Volumverhältniss der aus-

geschiedenen Gase war dasselbe, wie sub 1. Am positiven Pole wurde Sauerstoff und Kohlenoxyd, am negativen nur Wasserstoff nachgewiesen. Nach längerer Einwirkung wurde die Lösung am positiven Pole concentrirter, es schied sich die Phenyllessigsäure aus, hierauf wurde die Lösung schwach gelb und entwickelte den Geruch des Benzaldehyd.

Um zur Ueberzeugung zu gelangen, dass die obigen von E. Bourgoin angegebenen Zersetzungsgesetze auch für die Zersetzung der Phenyllessigsäure Geltung haben, und behufs näheren Studiums der, bei dem complicirten Oxydationsprozesse auftretenden Produkte, habe ich noch folgende Versuche ausgeführt.

Oxydation der Phenyllessigsäure in alkalischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat.

Ich versetzte die alkalische Lösung der Phenyllessigsäure so lange mit Kaliumpermanganat, bis die auftretende grüne Färbung, des sich bildenden Kaliummanganates, verschwand, und entfernte den Ueberschuss desselben durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol. Der gebildete Niederschlag von Manganhydrat wurde abfiltrirt und das vollkommen klare Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es entstand ein Niederschlag, bestehend aus kleinen, glänzenden Schuppen, die von der kalten, nur aus einer Chlorkaliumlösung bestehenden Mutterlauge getrennt, gewaschen, mehrmals aus Wasser umkrystallisirt in schönen langen Nadeln 1) anschossen. Ein Theil derselben wurde behufs vollständiger Reinigung der Sublimation unterworfen 2).

Beide Säuren 1) und 2) schmelzen bei 120° C.

0.608 Grm. des Silbersalzes 1) gaben 0.285 Grm. Ag = 46.871 pCt. Ag.
0.8835 - - - 2) - 0.4166 - Ag = 47.142 pCt. Ag.

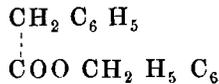
Benzoësaures Silber: $C_6H_5CO_2Ag$ verlangt, der Theorie nach: 47.161 pCt. Ag.

Man ersieht daraus, dass bei der Oxydation der Phenyllessigsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, ausser mineralischen Verbindungen, wie: Kaliumcarbonat, Manganhydrat und Wasser, benzoësaures Kalium gebildet wird.

Einwirkung von Ozon auf Phenyllessigsäure in alkalischer Lösung.

Um die Einwirkung des sich am positiven Pole ausscheidenden Sauerstoffs und Ozons zu ermitteln, leitete ich, mittelst des Houzeau'schen Apparates dargestelltes Ozon, durch eine alkalische Phenyllessigsäurelösung. Die Houzeau'sche Vorrichtung lässt sich in diesem Falle mit grossem Erfolge anwenden, indem sie grosse Mengen Ozon liefert. Die Einwirkung wurde drei Tage hindurch, ohne Unterbrechung fortgesetzt und gegen Ende derselben war die Lösung braun gefärbt

und besass den charakteristischen Geruch des Benzaldehyds. Die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, liefert eine Säure, die ausgewaschen, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. Das saure Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt, eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, scheidet die Säure in Gestalt kleiner Schuppen ab, die, mehrmals umkrystallisirt, bei 76.5° C schmolzen. Das Silbersalz gab nach der Verbrennung 44.583 pCt. Ag; (theoretisch 44.625 pCt. Ag). Der Rückstand in der Retorte besteht, wie in den früheren Fällen, aus Phenylessigsäure und andern, in Wasser unlöslichen, harzigen Produkten. Die Phenylessigsäure, in alkalischer Lösung der Einwirkung des Ozons ausgesetzt, verbrennt zu Kohlenoxyd und Wasser, indem sie nur vorübergehend Benzaldehyd und, aller Wahrscheinlichkeit nach, Benzoëssäure liefert. Von der Voraussetzung ausgehend, dass das wässerige Destillat, welches nach der Ausscheidung der Säure, bei der Destillation der Mutterlauge, (Versuch 2) Benzylalkohol, entstanden durch die Zersetzung des Benzylphenylacetats mit Wasser, enthält, erhielt ich durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat, das Benzylphenylacetat:



welches bei der Analyse folgende Resultate lieferte: 0.202 Grm. der Substanz lieferten: 0.5895 Grm. CO₂ und 0.1145 Grm. H₂O, daraus ist:

	Gefunden.	Berechnet.
C	79.598	79.65.
H	6.280	6.19.
O	—	14.16.

Das Phenylbenzylacetat ist eine hellgelbe Flüssigkeit von der Dichte 1.101, besitzt einen schwachen aromatischen Geruch, siedet und destillirt zwischen 317° — 319° C. In Wasser ist sie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Längere Zeit mit Wasser oder wässrigem Kaliumhydroxyd gekocht, zersetzt sich diese Verbindung in Phenylessigsäure und Benzylalkohol.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass die einbasischen, aromatischen Säuren und speciell die Phenylessigsäure, ungeachtet einer verschiedenen Struktur der Kohlenstoffkette, unter dem Einflusse des elektrischen Stromes, in eine Säure und eine Base, gleich den Fettsäuren zerfallen, und erst durch die sekundäre Wirkung des ausgedehnten Sauerstoffs und Ozons liefern sie vorübergehend Benzaldehyd und Benzoëssäure, welche in Folge der aromatischen Verbindungen eigenthümlichen Oxydation, zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennen. In alkalischen Lösungen bilden sich ausserdem, während

dieser complicirten Oxydation, neutrale Verbindungen (sub 2 ist die aus der alkalischen Lösung mit Aether ausgeschiedene neutrale Verbindung) und aller Wahrscheinlichkeit nach die Aether aromatischen Säuren, im obigen Falle Benzylphenylacetat.

Ich kann es am Schlusse dieser Arbeit nicht unterlassen, dem Hrn. Prof. Dr. Radziszewsky für seine Unterstützung und Anregung herzlichst zu danken.

Universitätslaboratorium zu Lemberg, im Juli 1874.

301. W. Weith: Oxydation der Orthotoluylsäure zu Phtalsäure.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Bisher kannte man bekanntlich keinen directen Uebergang von der Salicylsäurereihe zu der der Phtalsäure. Während z. B. die Oxydation durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure vorzüglich geeignet ist zur Umwandlung der Meta- und Paraverbindungen des Toluols in die correspondirenden Carboxylderivate des Benzols, versagt diese Reaction, worauf schon Fittig¹⁾ aufmerksam machte, wenn es sich um Orthoverbindungen handelt. So lassen sich Para- und Metatoluylsäure leicht zu Terephtalsäure resp. Isophtalsäure oxydiren, Orthotoluylsäure dagegen, anstatt Phtalsäure zu liefern, wird unter genau gleichen Bedingungen vollständig zerstört. Fittig und Bieber²⁾ zeigten, dass letztere Thatsache darauf zurückzuführen ist, dass die Phtalsäure selbst durch Chromsäure sehr leicht weiter oxydirt wird.

Bei einer früheren Gelegenheit konnte ich die Angabe von Fittig und Bieber vollständig bestätigen, insofern auch Orthotoluylsäure, die aus Orthotolylsenföl dargestellt war, von der üblichen Oxydationsmischung leicht und vollständig verbrannt wurde.

Von meinen früheren Versuchen her noch im Besitze von Orthotoluylsäure, die sich gegenwärtig aus dem käuflich erhältlichen Pseudotoluidin durch Ueberführung desselben in Senföl, Entschwefeln des letzteren durch Kupfer und Verseifen des gebildeten Orthotoluonitrils leicht in grösseren Mengen darstellen lässt, habe ich neuerdings wieder Oxydationsversuche unter veränderten Bedingungen angestellt. Bisher waren es immer saure Lösungen, in welchen man die Orthoverbindungen der Oxydation unterwarf. Da nach dem Berthollet'schen Princip ein günstigeres Resultat zu erwarten war, wenn das Entweichen der sich bildenden Kohlensäure verhindert würde, schien es mir geeignet, die Oxydation in alkalischer Lösung zu versuchen. In der That führte die Anwendung eines aus Kaliumpermanganat und

¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1871, S. 179.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Band 156, S. 242.