

der Säure) und erhielt denselben in farblosen Krystallen, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 67° C. zeigten.

Die Oxyterephthalsäure (carboxylirte Oxybenzoësäure und carboxylirte Salicylsäure) hat also von den beiden Monoxybenzoësäuren, von denen sie sich ableiten lässt, gewisse Merkmale behalten. Der Salicylsäure gleicht sie durch die Eisenchloridreaction und den leichten Verlust von 1 Mol. CO_2 , während sich Oxybenzoësäure sogar leicht in Substanz aus ihr darstellen lässt.

Weitere Untersuchungen über die Oxyterephthalsäure behalte ich mir vor. Ich habe bereits eine prachtvoll krystallisirende Nitrosäure aus derselben dargestellt, durch deren Vermittelung ich zur Amidooxy- und Dioxyterephthalsäure zu gelangen hoffe.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

39. Richard Meyer: Ueber das Verhalten des Cuminols gegen Kalihydrat.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Die zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre über Cymole verschiedenen Ursprungs lassen kaum einen Zweifel, dass die verschiedenen Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, welche man mit diesem Namen belegt hat, unter einander identisch sind, die frühere Annahme eines α - und eines β -Cymols kann heut als aufgegeben betrachtet werden. Die oft beobachtete Bildung von Paratoluylsäure und Terephthalsäure durch Oxydation des Cymols und die Synthese desselben aus normalem Propylbromür, Bromtoluol und Natrium ¹⁾ ²⁾ bewiesen ferner, dass dem Cymol die Constitution eines Paranormalpropyltoluols — $(1.4) \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ — zukomme. Nur eine Thatsache liess sich mit dieser Auffassung nicht in Einklang bringen: die Bildung des Cymols als Spaltungsprodukt des Cuminols bei Einwirkung von alkoholischem Kali ³⁾.

Die Verschiedenheit des synthetischen Normalpropylbenzols von dem Cumol nöthigte dazu, das letztere als Isopropylbenzol zu betrachten, und da Cumol aus Cuminsäure, diese aber aus Cuminol entsteht, so musste auch in diesen Verbindungen die Anwesenheit der Isopropylgruppe gefolgert werden. Dann aber konnte das aus Cuminol erhaltene Cymol nur Isopropyltoluol sein und die völlige Identität seiner Eigenschaften mit dem synthetischen Normalpropyl-

¹⁾ Fittig, König und Schäffer, Liebig's Ann. 149, 324.

²⁾ Fittica, Liebig's Ann. 172, 303. — Diese Berichte VI, 988.

³⁾ Kraut, Liebig's Ann. 92, 66.

toluol, die neuerdings erst von Pisati und Paternò¹⁾ bestätigt worden ist, schien daher einen schwer zu lösenden Widerspruch zu enthalten. Fittig²⁾ hielt in Folge dessen, trotz seiner eigenen Synthese, das Cymol für Isopropyl-Toluol; später³⁾ gab er zwar die Anwesenheit von normalem Propyltoluol in den Cymolen verschiedenen Ursprungs zu, sprach aber die Vermuthung aus, es könnte neben diesem auch noch Isopropyltoluol darin enthalten, und beide Isomere nicht von einander zu trennen sein. Unter diesen Umständen erschien es wünschenswerth, das Cymol aus Cuminol einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Seitdem Kraut vor zwanzig Jahren diese Bildungsweise beobachtete ist es nur von Pisati und Paternò und zwar sehr eingehend studirt worden, aber die Arbeit der genannten Forscher beschränkte sich auf die physikalischen Eigenschaften des Cymols selbst. Eine Untersuchung möglichst vieler Derivate des Cuminol-Cymols und eine Vergleichung derselben mit den jetzt so genau bekannten Derivaten anderer Cymole konnte möglicherweise doch Verschiedenheiten ergeben, wo solche in den Kohlenwasserstoffen nicht zu finden waren. Zur Darstellung des, für diese Versuche nöthigen Materiales bedurfte ich zunächst eines, von Cymol völlig freien Cuminols. Ich erhielt ein solches aus der Kahlbäum'schen Fabrik, das sich bei der Untersuchung probehaltig erwies. Das etwas gelbgefärbte Oel erstarrte nach einigen Stunden vollständig mit einer concentrirten Lösung von NaHSO_3 . Bei der Destillation stieg das Thermometer rasch auf 227° und zwischen $227 - 229^\circ$ war bei weitem der grösste Theil der Flüssigkeit übergegangen. Nur eine kleine Menge ging über 229° über, und im Kolben blieb ein geringer, dunkel gefärbter Rückstand. Als die kleine, über 229° übergehende Fraction nochmals für sich destillirt wurde, ging wiederum der grösste Theil derselben zwischen $227 - 229^\circ$ über und nur sehr wenig über 229° , während wiederum ein unbedeutender, braungefärbter Rückstand im Kolben blieb. Die höher siedenden Antheile rühren daher von einer geringen Zersetzung des Cuminols bei der Destillation her.

Wird die mittlere uncorrigirte Siedetemperatur von 228° , welche bei einem Barometerstande von 704.5 Mm. beobachtet wurde, in üblicher Weise corrigirt, und auf normalen Barometerstand reducirt, so ergibt sich der Siedepunkt des Cuminols zu 236.5° (nach Kopp: 236.6°).⁴⁾

Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Cuminol erfolgt nach Kraut in 2 Phasen: das Cuminol wird zunächst in Cuminsäure

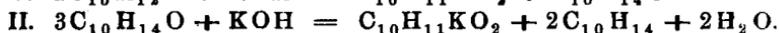
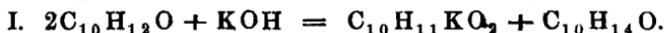
¹⁾ Pisati und Paternò, Gazz. chim. ital. 1873, 551; Jahresbericht der Chem. 1874, 396.

²⁾ l. c.

³⁾ Diese Berichte VII, 651.

⁴⁾ Raab's Angabe (diese Berichte VIII, S. 1148) 230° stützt sich wahrscheinlich auf eine uncorrigirte Bestimmung.

und Cuminalkohol gespalten, und der letztere zerfällt bei längerer Einwirkung dann seinerseits in Cuminsäure und Cymol:



Unter Berücksichtigung der von Kraut mitgetheilten Erfahrungen wurde in 2 aufeinander folgenden Operationen Cuminol etwa mit dem sechsfachen Gewichte einer concentrirten alkoholischen Kalilösung 11—12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei sehr dunkel, und schied, in Wasser gegossen, ein dunkelbraunes Oel ab, das in Folge der Beimengung harziger Theile sich schwer vereinigte und in der Flüssigkeit zu Boden sank. Es war nicht ganz leicht, das Oel aus diesem Gemenge zu scheiden, der Versuch, es mit den Wasserdämpfen abzudestilliren, musste schliesslich aufgegeben werden, da heftiges Stossen eintrat, welches durch keines der üblichen Mittel zu verhindern war. Am besten gelang die Scheidung schliesslich auf mechanischem Wege; aus der getrennten wässrigen, milchig trüben Flüssigkeit konnte dann noch ein wenig Oel durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen werden.

Als das so erhaltene braune Oel für sich destillirt wurde, stieg das Thermometer zuerst langsam, ohne irgendwo constant zu bleiben, bis auf 235°. Hier blieb es stehen, und nun ging der grösste Theil der Flüssigkeit zwischen 235—240° über; das Thermometer stieg dann noch bis über 300°, und im Destillirgefässe blieb eine beträchtliche Menge eines halbflüssigen, dunkelgefärbten Rückstandes. — Die von dem Oel getrennte, wässrige Flüssigkeit enthielt bedeutende Mengen Cuminsäure.

Es waren hiernach die Hauptprodukte der Reaction Cuminsäure und Cuminalkohol (Siedep. des Cuminalkohols 243°), und ich schloss daraus, dass die Einwirkung des alkoholischen Kalis noch nicht anhaltend genug gewesen sein müsse.

Die destillirten Produkte der ersten Einwirkung wurden daher vereinigt und von neuem mit ihrem fünffachen Gewichte alkoholischer Kalilösung 11 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Oel, das sich diesmal beim Eingiessen in Wasser abschied, war wieder sehr dunkel gefärbt, aber es schwamm auf dem Wasser und vereinigte sich besser als bei der ersten Operation. Durch den Scheidetrichter getrennt und über Chlorcalcium getrocknet, wurde es der Destillation unterworfen. Der Erfolg war fast genau derselbe wie bei der ersten Operation: das Thermometer stieg zuerst bis 235° und zwischen 235—240° war dann fast alles übergegangen. Zuletzt stieg die Temperatur noch bis 248°, und im Kolben blieb ein wenig Harz zurück. — Das Destillat wurde nun mit einer verdünnten Lösung von NaHSO_3 wiederholt geschüttelt, gewaschen, getrocknet und nochmals destillirt.

Jetzt stieg das Thermometer anfangs sehr rasch bis auf 200° ,¹⁾ von da an etwas langsamer bis auf 235° und nun ging wieder bei weitem der grösste Theil der Flüssigkeit zwischen 235 — 240° und nur wenige Tropfen von 240 — 248° über.

Nach seinem Verhalten bei der Destillation bestand das Oel auch jetzt zum grössten Theile aus Cuminalkohol, während Cymol als Produkt der Reaction nicht aufzufinden war.

Die wässrig alkalische Flüssigkeit enthielt kaum nennenswerthe Mengen Cuminsäure. Nachdem durch Eindampfen der Alkohol und etwa die Hälfte des Wassers aus ihr entfernt war, liess sie mit Salzsäure einen ganz geringen Niederschlag fallen, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei der Sublimation einen erheblichen Rückstand liess und kaum mehr Krystalle lieferte, als erforderlich waren, um sie durch den Schmelzpunkt als Cuminsäure zu identificiren.

Hiernach ist es wohl unzweifelhaft, dass die Einwirkung des Kalis durch die erste Operation beendet war. Dieselbe spaltet das Cuminol in Cuminsäure und Cuminalkohol; der letztere aber wird durch alkoholisches Kali — abgesehen von einer theilweisen Verharzung — nicht weiter angegriffen.

Dieser unerwartete Widerspruch gegen die Angaben Kraut's lässt kaum eine andere Deutung zu, als dass das Cuminol, das er verarbeitete, nicht frei von Cymol gewesen sei, und der gleiche Irrthum muss Pisati und Paternò begegnet sein. Sie sowohl wie Kraut haben zwar das Cuminol zunächst in die krystallisirte Sulfitverbindung übergeführt und aus dieser wieder abgeschieden. Aber schon bei Gelegenheit eines früheren Versuches, Cuminol aus Kümmelöl darzustellen, kam mir ein Zweifel, ob das Auspressen des Doppelsulfites genügen könne, um ein völlig cymolfreies Präparat zu erhalten, da eine ölige Flüssigkeit wie Cymol sich nicht bis auf den letzten Rest auspressen lässt; ich habe damals zur Sicherheit die Krystalle mit Alkohol gewaschen. Dieser Alkohol fand sich noch vor, und es war daher die Frage, ob sich in ihm Cymol nachweisen liesse. Er wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein gelb gefärbtes Oel abschied, das sich an der Oberfläche des Wassers sammelte. Es wurde geschieden, getrocknet und destillirt. Ein Theil ging zwischen 170° bis 180° über, allmählig aber stieg das Thermometer bis auf 300° . —

¹⁾ Die geringe Menge Flüssigkeit, welche bis zu diesem Momente übergegangen war, wurde gesondert aufgefangen, und dann in ganz kleinen Destillirgefässen für sich fractionirt, zuletzt über Natrium. So wurden aus derselben wenige Tropfen eines farblosen Oels isolirt, das auf Natrium auch in der Wärme nicht mehr einwirkte. Ob dasselbe Cymol war, liess sich nicht constatiren, da die Menge für die Bestimmung des Siedepunktes nicht ausreichte. Sollte es der Fall sein, so rührt diese geringe Spur ohne Zweifel aus dem Cuminol her, welches auch nach der oben mitgetheilten Untersuchung eine so verschwindende Beimengung von Cymol noch enthalten konnte.

Nach einigen Fractionirungen und wiederholten Rectificationen über Natrium wurde endlich eine geringe Menge einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die vollständig zwischen $170-172^{\circ}$ (uncorr.) übergang und auf Natrium auch beim Kochen nicht mehr einwirkte. Sie bestand also aus Cymol.

Kraut giebt an, dass auch schmelzendes Kali Cuminol in Cuminsäure und Cymol spalten könne und zwar dann, wenn das Kali nur schwach erhitzt und das Cuminol etwas zu rasch hinzugefügt wird. Ich habe unter diesen Bedingungen reines Cuminol auf schmelzendes Kali wirken lassen und erhielt eine geringe Menge Destillat, welches zum grossen Theile aus unangegriffenem Cuminol bestand. Nach mehrmaligem Schütteln mit verdünnter HNaSO_3 Lösung blieb aber noch etwas Oel zurück, welches gewaschen, getrocknet und destillirt wurde. Das Thermometer stieg langsam, ohne irgendwo constant zu bleiben, bis 250° ; im Kolben blieb ein wenig Harz. Durch Fractionirung liess sich Cymol aus dem Destillat nicht abscheiden; zuletzt war eine Fraction $170-190^{\circ}$ erhalten worden, welche aber sehr unbedeutend war und mit Natrium erstarrte. Von der festen Masse liessen sich nur ganz wenige Tropfen abdestilliren, zu wenig, um einen Siedepunkt zu beobachten. Aber auch das so erhaltene Destillat erstarrte wieder beim Erwärmen mit Natrium. Die Kalischmelze löste sich in Wasser ohne Oel zurückzulassen.

Auch die länger andauernde Einwirkung von alkoholischem Kali in der Kälte, welche nach Kraut ebenfalls Cuminalkohol und Cymol liefern soll, habe ich versucht. Das Cuminol wurde mit dem doppelten Volumen concentrirter alkoholischer Kalilösung vermischt. Nach 2 Tagen zeigte sich die Ausscheidung einer weissen, krystallinischen Masse, die sich bei längerem Stehen vermehrte und am fünften Tage von der Flüssigkeit getrennt wurde. Sie erwies sich bei der Untersuchung als cuminsaures Kali (Schmelzpunkt der daraus abgeschiedenen Säure 115°). Die alkoholische Flüssigkeit schied, in Wasser gegossen, ein oben schwimmendes Oel aus, welches geschieden und getrocknet wurde. Bei der Destillation liess sich Cymol nicht nachweisen, vielmehr ging das Thermometer, gerade wie in den früheren Fällen sehr rasch über den Siedepunkt des Cymols hinaus; das meiste ging zwischen den Siedepunkten des Cuminols und Cuminalkohols über und eine Probe erstarrte fast vollständig mit NaHSO_3 . Die wässrige Flüssigkeit enthielt beträchtliche Mengen cuminsauren Kalls. Durch fünftägige Einwirkung von alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur blieb also ein grosser Theil des Cuminols unangegriffen, ein Theil aber wurde in Cuminsäure und Cuminalkohol gespalten, auch hier ohne Bildung von Cymol.

Die mitgetheilten Versuche haben die Frage, welche sie veranlasst hat, in unerwarteter Weise gelöst. Ein Cymol, das seinem Ursprunge

nach als Isopropyl-Verbindung aufzufassen, und in seinen Eigenschaften mit der entsprechenden normalen Propyl-Verbindung übereinstimmend wäre, ist nach denselben nicht mehr vorhanden, und damit der vermeintliche Widerspruch beseitigt. Wir kennen jetzt nur ein Cymol: das Paramethylnormalpropylbenzol.

Chur, Januar 1877.

40. G. Vortmann: Zur Kenntniss der Kobaltammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 29. Januar.)

(Erste Mittheilung.)

Seit einiger Zeit beschäftige ich mich mit der Darstellung und Untersuchung dieser Verbindungen, einerseits in der Absicht die Verhältnisse zu ermitteln, unter welchen wir eine sichere und möglichst ergiebige Ausbeute erhalten, andererseits aber auch in der Hoffnung, durch geeignete Versuche die chemische Constitution dieser interessanten Verbindungen wenigstens theilweise aufklären zu können. Wenn ich mir nun erlaube, der Gesellschaft schon jetzt, trotzdem meine Arbeiten noch keinen Abschluss erreicht haben, einige Mittheilungen über den Verlauf derselben zu machen, so geschieht dies lediglich aus dem Grunde, weil ich mir das Gebiet dieser Untersuchungen vorläufig wenigstens sichern möchte.

Die neue Methode, deren ich mich zur Darstellung der Verbindungen, mit deren Untersuchung ich mich jetzt abgebe, bediene, ist folgende.

Eine Lösung von Kobaltchlorür wird in eine kochende Auflösung von kohlen-saurem Natron eingetragen, der so entstandene Niederschlag von kohlen-saurem Kobaltoxydul längere Zeit mit Sodalösung gekocht, sodann durch Decantation mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser auf Zusatz von Silbernitrat kaum eine Trübung mehr giebt, auf ein Filter gebracht, gut abtropfen gelassen und in eine heisse Lösung von Ammoniumcarbonat eingetragen, wobei unter Bildung von kohlen-saurem Ammonium-Kobaltoxydul eine carmoisinrothe Lösung entsteht; diese wird mit Ammoniak versetzt und zwei Tage in einem offenen Gefässe der Oxydation überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wird von etwaigen Verunreinigungen des Kobaltchlorürs, die sich inzwischen abgesetzt haben, filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest eingedampft und letzterer in ein Becherglas gespült. Während des Eindampfens entweicht der Ueber-schuss des Ammoniaks und kohlen-sauren Ammoniaks und es scheidet sich zugleich ein dunkelvioletter, pulveriger Körper mit Kobaltoxyd-