

Es wäre nun zu erwarten gewesen, dass dieser Monomethyläther sich noch leichter in das Chinon $C_{16}H_{16}O_4$ überführen liesse als der Dimethyläther.

Dies war nun durchaus nicht der Fall, vielmehr wurde der Körper unter Abspaltung der Methylgruppe völlig glatt in Toluchinon umgewandelt.

Es lassen sich an dieses Faktum einige theoretische Spekulationen knüpfen. Während im Hydrochinon die beiden Hydroxyle durchaus gleichwerthig sind, sind sie es im Hydrotoluchinon nicht mehr, indem die eine davon mehr unter dem Einfluss der im Kern enthaltenen Methylgruppe steht, als die andre. Die Theorie gestattet demnach die Existenz von zwei Monomethyläthern. Da obiger Condensationsprocess nun wohl stets in derselben Stellung stattfindet, erstreckt sich im Dimethyläther die Oxydation voraussichtlich immer auf ein und dieselbe, durch ihre Stellung bestimmte Methoxygruppe.

Steht nun bei dem Monomethyläther die Methylgruppe auf diesem Platz, so wird sie ebenfalls angegriffen werden, da jedoch das zweite Hydroxyl offen steht, wird es in Mitleidenschaft gezogen und Tolu-chinon gebildet.

Bei dem zweiten theoretisch möglichen Monomethyläther würde dagegen voraussichtlich nur die freie Hydroxygruppe angegriffen und obiges Chinon gebildet werden.

Es ist wahrscheinlich, dass dieser zweite Aether in dem von den Krystallen abgepressten Oel vorhanden ist, welches zunähernd dieselbe Zusammensetzung zeigt. (Gefunden: 68.7 C, 7.2 H.)

Dasselbe enthält wohl noch viel von der krystallisirten Modification aufgelöst, beim Oxydiren giebt es jedoch neben Toluchinon reichliche Mengen des sehr charakteristischen rothbraunen Condensationsprodukts.

Die Thatsache, dass der Dimethyläther des Hydrotoluchinons leichter derartige Körper bildet, als der des Hydrochinons findet ebenfalls in dem unsymmetrischen Bau des erstern, welcher die Oxydation auf eine bestimmte Methylgruppe beschränkt, eine genügende Erklärung.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

330. Richard Meyer: Oxydation der Cuminsäure durch übermangansaures Kalium.

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxydation aromatischer, mit kohlenstoffhaltigen Seitenketten versehener Verbindungen ist bekanntlich in vielen Fällen ein werthvolles Hilfsmittel zur Erforschung ihrer Constitution. Sie erlaubt, aus

der Basicität der entstandenen Säuren, resp. aus der Anzahl der in ihnen enthaltenen Carboxylgruppen einen Schluss auf die Anzahl der in der oxydirten Verbindung vorhandenen Seitenketten zu ziehen. In einzelnen Fällen ist damit auch die Natur der letzteren aufgeklärt; in andern aber konnten Oxydationsversuche über diesen Punkt keinen Aufschluss geben, da durch die üblichen oxydirenden Agentien — Salpetersäure oder Chromsäure — stets die ganze Seitenkette, sie mochte aus einem oder mehreren Kohlenstoffatomen bestehen, in Carboxyl verwandelt wurde.

Es schien mir daher von Interesse, nach einem Mittel zu suchen, welches weniger tief eingreifend als die gewohnten, eine Oxydation der Seitenketten ohne deren Zerstörung herbeiführen sollte. Das übermangansaure Kalium, mit dessen Hülfe es Weith¹⁾ gelang, die Orthtoluylsäure in die so leicht verbrennliche Phtalsäure überzuführen, gewährte einige Aussicht, sich dem Zwecke dienstbar zu erweisen.

Die in letzter Zeit von neuem diskutierte Constitution des Cymols gab mir Veranlassung, die Brauchbarkeit der fraglichen Oxydationsmethode an dieser Verbindung zu erproben. Gelang es mit Hülfe derselben, die im Cymol enthaltene Propylgruppe ohne Abspaltung von Kohlenstoff zu oxydiren, so konnte möglicherweise die Natur des Oxydationsproduktes einen neuen Beitrag liefern zur Beurtheilung der Frage, ob das Cymol als normales oder als Isopropyltoluol zu betrachten sei. Es erschien nun zweckmässig, statt vom Cymol selbst, von der Cuminsäure auszugehen, deren Zusammenhang mit dem Cymol nach den jüngsten Versuchen von Kraut²⁾ nicht mehr bezweifelt werden kann.

1 Theil Cuminsäure, gelöst in 20 Theilen Natronlauge von 1.25 spec. Gew. wurden auf dem Wasserbade erwärmt, während allmählig in kleinen Portionen eine ziemlich concentrirte Lösung von übermangansaurem Kalium hinzugefügt wurde. Der Zusatz eines jeden Quantums erfolgte erst, sobald das vorübergehende entfärbt war, wozu jedesmal etwa eine Viertelstunde erfordert wurde. Als zuletzt auch nach längerem Erwärmen keine Reduction der grünen Lösung mehr stattfand, wurde die Operation als beendet angesehen. Der Ueberschuss des mangansauren Kaliums wurde nun durch Erwärmen mit einigen Tropfen Alkohol zerstört und die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Manganoxyden abfiltrirt. Das Filtrat gab mit Salzsäure eine starke Fällung, welche von Aether zum grössten Theil aufgenommen wurde, während ein Theil zurückblieb. Die Flüssigkeit wurde nun mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, und dieser hinterliess beim Verdunsten eine weisse, krystallinische Säure, welche durch Umkry-

¹⁾ Diese Berichte VII, 1057.

²⁾ Liebigs Annalen 192, 222.

stallisiren aus kochendem Wasser gereinigt wurde. Hierbei zeigte sich, dass der Säure, wie sie der Aether hinterliess, noch eine kleine Menge einer anderen Säure beigemischt war. Sie war z. Th. beim Auskochen der rohen Säure mit Wasser zurückgeblieben, theils schied sie sich aus den letzten Mutterlaugen als weisses Pulver aus und wurde als Terephtalsäure erkannt. Bei weitem das Hauptprodukt der Reaction ist die neue Säure. Ihr Gewicht war nahezu gleich dem der angewandten Cuminsäure; die Reaction verläuft überhaupt vollkommen glatt, und abgesehen von der angeführten, geringen Menge Terephtalsäure ohne bemerkbare Nebenprodukte.

Die neue Säure schmilzt bei 155—156° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mehrmaliges Umkrystallisiren veränderte den Schmelzpunkt nicht. Sie sublimirt ziemlich schwierig, und scheint dabei eine partielle Zersetzung zu erleiden, insofern das Sublimat unscharf zwischen 140—152° schmilzt. In heissem Wasser ist die Säure bedeutend löslicher als in kaltem; aus einer heiss gesättigten Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in dendritischen Krystallen ab, aus verdünnterer in mehr als centimeterlangen, dünnen Prismen, welche aber beim Sammeln zerbrechen. — In Alkohol ist sie sehr löslich und bleibt erst zurück, wenn jener völlig verdunstet ist.

Zur Elementaranalyse wurde die mehrmals umkrystallisirte Säure noch in absolutem Alkohol gelöst, wobei eine fast unmerkliche Trübung (Terephtalsäure?) zurückblieb, filtrirt und das Filtrat eingedampft. Die so gereinigte Säure schmolz unverändert bei 155—156°.

I. 0.1660 Gr. der Substanz gaben 0.4052 Gr. CO₂ und 0.1003 Gr. H₂O.

II. 0.2506 Gr. der Substanz gaben 0.6089 Gr. CO₂ und 0.1513 Gr. H₂O.

Aus beiden berechnet sich die Formel C₁₀H₁₂O₃.

	Berechnet	Gefunden	
C	66.66	66.57	66.28
H	6.66	6.72	6.70
O	26.68	—	—

Das Ammoniumsalz der Säure ist löslich; seine neutrale Auflösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction; dgl. nicht die Auflösung der Säure in Wasser. Das Kupfersalz bildet einen hellblauen Niederschlag, der anfänglich amorph zu sein scheint, aber bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit, aus der er gefällt wurde, sich in durchsichtige, mikroskopische Nadeln verwandelt. Das Bleisalz wird durch Fällung des Ammoniumsalzes durch eine Bleilösung als ein weisser, amorpher Niederschlag erhalten, welcher in kochendem Wasser schmilzt ohne sich merklich zu lösen und beim Erkalten wieder erstarrt. Das Silbersalz ist ein weisser, krystallinischer, gegen das Licht wenig

empfindlicher Niederschlag. Er ist auch in kochendem Wasser schwer löslich, lässt sich aber daraus umkrystallisiren, und bildet dann schön glänzende, durchsichtige, rhombische Tafeln, die aber an Glanz verlieren, wenn sie aus der Mutterlauge entfernt und getrocknet werden. Die Analyse des Silbersalzes zeigte, dass die Säure einbasisch ist:

I. 0.2772 Gr. Silbersalz ergaben beim Verbrennen 0.1023 Gr. metallisches Silber.

II. 0.1066 Gr. Silbersalz gaben 0.0393 Gr. Silber.

Berechnet für $C_{10}H_{11}AgO_3$	Gefunden
Ag 37.6	36.9 37.1

Beide Analysen gaben übereinstimmend ein kleines Minus an Silber; die Analyse soll später wiederholt werden.

Das Oxydationsprodukt der Cuminsäure unterscheidet sich nach dem Vorstehenden von dieser durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms. Es ist aus der Cuminsäure entstanden, indem ein Wasserstoffatom der letzteren durch Hydroxyl ersetzt wurde. Eine solche directe Hydroxylierung ist — abgesehen von der Bildung der Säuren durch Oxydation aus den Aldehyden — selten beobachtet worden, und es wirft sich zunächst die Frage auf, ob die Hydroxylgruppe in den aromatischen Kern, oder in die Seitenkette eingetreten ist. Die erstere Annahme erscheint von vornherein als weniger wahrscheinlich, besonders wenn man berücksichtigt, dass in allen Fällen, in welchen bisher die Einwirkung des übermangansauren Kaliums auf aromatische Verbindungen untersucht worden ist, nicht der Kern, sondern die Seitenkette oxydirt wurde. Mehrere Wege boten sich zur Entscheidung der Frage dar. Ich versuchte zunächst die Oxydation durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Beim Erwärmen der Säure mit einem bedeutenden Ueberschuss des gewöhnlichen Oxydationsgemisches wurde so eine Säure erhalten, die sich leicht als Terephtalsäure charakterisiren liess. Sie wurde in den Methyläther übergeführt, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol in den bekannten, z. Th. zolllangen Nadeln erhalten wurde, und bei 139—140° schmolz. Es ist also nicht der Kern, sondern die Seitenkette der Cuminsäure hydroxyliert worden und die neue Säure dürfte daher passend als Oxypropylbenzoesäure zu bezeichnen sein. Bei Anwendung einer geringeren Menge der Oxydationsmischung scheint eine andere Säure zu entstehen, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin. Durch andere im Gange befindliche Versuche über Reactionen und Derivate der Oxypropylbenzoesäure, hoffe ich die Frage nach der näheren Stellung der Hydroxylgruppe innerhalb der Seitenketten zu entscheiden.

Säuren von der Zusammensetzung der beschriebenen sind den Chemikern bereits begegnet. Cahours¹⁾ nitrierte die Cuminsäure,

¹⁾ Liebig's Annalen 109, 20.

amidirte das Nitroprodukt und erhielt aus der Amidosäure durch Einwirkung von Salpetersäure und Stickoxyd die Oxycuminsäure, $C_6H_3 \cdot OH \cdot C_3H_7 \cdot COOH$. Diese muss nach dem Vorstehenden von der meinigen verschieden sein; doch reichen Cahours' Angaben über die Eigenschaften seiner Säure und ihrer Salze nicht hin, um diese Frage sicher zu beurtheilen. Ich werde sie nach Cahours' Angaben bereiten und beide Säuren einer vergleichenden Untersuchung unterwerfen.

Eine andere Säure von der gleichen Zusammensetzung scheint Czumpelik¹⁾ vorübergehend erhalten zu haben durch Einführung von Brom in das Propyl der Cuminsäure und Behandlung der Bromverbindung mit alkoholischem Kali. Hierbei ging aber die Säure in eine Aethylverbindung über. Czumpelik's Angaben sind nicht der Art, dass sie die Natur der von ihm erhaltenen Säure sicher beurtheilen lassen.

Naquet und Louguinine²⁾ stellten durch Einwirkung von Brom auf cuminsaures Silber reine Bromcuminsäure dar, konnten aus dieser aber keine Oxycuminsäure erhalten.

Endlich stellte O. Jacobsen ganz kürzlich³⁾ durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Carvacrol eine Isooxycuminsäure dar. Dieselbe ist zweifellos von meiner Säure verschieden, da sie bei 93° schmilzt und mit Eisenchlorid eine intensive, rothviolette Färbung giebt.

Ich beabsichtige, die mitgetheilte Reaction auch auf andere aromatische Verbindungen auszudehnen, insbesondere auf solche, welche aus mehreren Kohlenstoffatomen bestehende Seitenketten enthalten, und habe bereits festgestellt, dass die Sulfosäuren der betreffenden Kohlenwasserstoffe auf übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung mit grosser Leichtigkeit einwirken. Von besonderem Interesse wird es sein, die beiden isomeren Propylbenzole in dieser Richtung zu prüfen; die Derivate des Benzols selbst werden voraussichtlich keine entsprechende Oxyverbindung geben.

Chur, 9 Juni 1878.

331. A. Horstmann: Ueber die Constitution des Dampfes der Essigsäure.

(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Essigsäure zeigt bekanntlich unter gewöhnlichem Druck in der Nähe ihres Siedepunktes abnorme Dampfdichte. Bei $125-130^{\circ}$ um die Hälfte zu gross, kommt dieselbe erst gegen 250° etwa dem normalen Werthe gleich. Um die Ursache dieses Verhaltens, das

¹⁾ Diese Berichte III, 476; Jahresber. d. Chemie 1870, 699.

²⁾ Jahresber. d. Chemie 1866, 371.

³⁾ Diese Berichte XI, 1058.