

Isobuttersäure liefert, verschieden sein. Die normale Valeriansäure würde sich voraussichtlich nicht auf gleiche Weise in eine Oxysäure überführen lassen.

Ich bin mit Versuchen beschäftigt, die bei der Cuminsäure und Isobuttersäure beobachtete Reaction auch auf andere Verbindungen, insbesondere auf die Seitenketten von Benzolderivaten auszudehnen. Sollte sich dabei ergeben, dass dieselbe in der That nur zur Bildung tertiärer Hydroxylverbindungen führen kann, so würde die Bildung der Oxypropylbenzoësäure dafür sprechen, dass die Cuminsäure und damit auch das Cymol eine Isopropylgruppe enthält. Die nähere Discussion dieser Frage scheint mir augenblicklich noch verfrüht.

Schliesslich will ich noch eine eigenthümliche Beobachtung erwähnen, welche ich bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchung machte. Das isobuttersaure Zink gehört zu denjenigen Salzen, deren Löslichkeit mit zunehmender Temperatur bedeutend abnimmt, sodass eine kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen reichlich Krystalle ausscheidet, die sich beim Erkalten wieder lösen. Das normale Zinksalz dagegen scheint zwischen 0 und 100° ein Löslichkeitsminimum zu besitzen, während die Löslichkeit bei 100° nicht sehr stark von der bei 0° abweicht.

Chur, 10. October 1878.

473. Rich. Meyer u. Joh. Rosicki: Ueber die Oxypropylbenzoësäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 12. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die Oxypropylbenzoësäure, welche der Eine von uns kürzlich durch Oxydation der Cuminsäure erhielt¹⁾, haben wir gemeinsam näher untersucht. Was zunächst die, für die Darstellung der Oxysäure erforderliche Cuminsäure betrifft, so fanden wir, dass dieselbe sich sehr leicht und mit nahezu theoretischer Ausbeute durch Oxydation des Cuminols mittelst Kaliumpermanganat in der Kälte bereiten lässt. Dieser Weg ist der Behandlung mit Kaliumhydroxyd weit vorzuziehen, wenn man nicht etwa neben Cuminsäure auch Cuminalkohol gewinnen will, da die letztere Methode nur die Hälfte, die von uns benutzte dagegen die ganze Menge des Cuminols in Cuminsäure überführt.

6 g Cuminol werden mit 30 g Natronlauge von 1.25 sp. G. gemischt, und dann portionsweise eine Lösung von 10 g übermangansaurem Kalium in 250 ccm Wasser unter Umschütteln hinzugefügt. Nach 5 stündiger Einwirkung ist fast alles entfärbt; die geringe Menge noch vorhandenen Manganates wird durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol

¹⁾ Diese Berichte XI, 1283.

in der Kälte zerstört, hierauf von dem gebildeten Mangansuperoxyd abfiltrirt, und im Filtrate die Cuminsäure durch Salzsäure gefällt. Das Gewicht der erhaltenen Säure beträgt 6 g; der Schmelzpunkt ohne weitere Reinigung 114—116°. — Sicher wird sich die Methode auch zur Darstellung der Cuminsäure aus den niederen Fractionen des römisch Kümmelöls verwenden lassen.

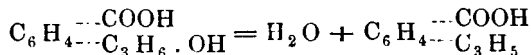
Die Bereitung der Oxypropylbenzoësäure geschah im wesentlichen stets nach der früher angegebenen Methode. Die Ausbeute an chemisch reiner Säure betrug im Allgemeinen etwa 50 pCt. der angewandten Cuminsäure. Ein Versuch, die Oxysäure direct durch Oxydation des Cuminols mittelst übermangansauren Kaliums in der Hitze auszuführen, ergab kein günstiges Resultat. —

Das oxypropylbenzoësaure Barium besitzt die Formel $(C_{10}H_{11}O_3)_2 Ba + H_2O$; das Calciumsalz $2(C_{10}H_{11}O_3)_2 Ca + 5H_2O$. Beide sind leicht löslich. Von dem Silbersalze wurden bereits in der früheren Abhandlung 2 Analysen mitgetheilt, deren Silbergehalt aber hinter dem von der Formel $C_{10}H_{11}AgO_3$ geforderten um einige Zehntel pCt. zurückblieb. Seither wurden mit neu dargestelltem Materiale 3 neue Analysen ausgeführt, jedoch mit gleichem Resultate. Alle 5 Analysen stimmen indessen genau zu der Formel $4 C_{10}H_{11}AgO_3 + H_2O$, und diese wurde durch eine Verbrennung des Silbersalzes bestätigt gefunden. Das Kupfersalz besitzt die Zusammensetzung $(C_{10}H_{11}O_3)_2 Cu + 3H_2O$.

Kocht man Oxypropylbenzoësäure mit verdünnter Salzsäure, so verwandelt sie sich sehr schnell in eine viel schwerer lösliche Säure vom Schmelzpunkt 160—161°. Dieser Umstand muss bei der Darstellung der Oxysäure wohl berücksichtigt werden. Die Fällung der Säure mittelst Salzsäure darf nicht in heissen Lösungen geschehen, und es muss überhaupt jede Erhitzung bei Gegenwart von Salzsäure vermieden werden, wenn nicht ein Theil der Säure diese Umwandlung erleiden soll. Sehr geringe Beimengungen der bei 160° schmelzenden Säure drückten den Schmelzpunkt der Oxypropylbenzoësäure bedeutend herab und bewirkten, dass diese sich bei der Krystallisation statt in Nadeln in Blättchen ausscheidet.

Die neue Säure ist in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem so gut wie garnicht löslich; auch die Salze sind meist schwer löslich. Die Elementaranalyse der Säure führte zu der Formel $C_{10}H_{10}O_2$; die Analyse des Silbersalzes ergab: $C_{10}H_9AgO_2$ (die Belege und andere Einzelheiten sollen an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden).

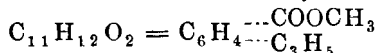
Demnach ist die neue Säure eine ungesättigte Verbindung, welche sich aus der Oxypropylbenzoësäure durch Abspaltung von Wasser gebildet hat:



Als Natriumsalz giebt sie mit Natriumamalgam Cuminsäure, und sie dürfte vielleicht als Propenylbenzoësäure bezeichnet werden.

Die Abspaltung von Wasser aus Oxysäuren unter Bildung ungesättigter Verbindungen ist sowohl in der Fettreihe als in der aromatischen Reihe ziemlich häufig constatirt. Der Uebergang der Hydrocrysäure in Acrylsäure, der β -Oxybuttersäure in Crotonsäure, der Oxyisobuttersäure in Methacrylsäure; ferner die Spaltung der Phenylmilchsäure in Wasser und Zimmtsäure sind einige Beispiele derart. Auch die im letzten Hefte von W. v. Miller mitgetheilte Ueberführung einer Oxvaleriansäure in Angelicasäure bildet einen analogen Fall. Dabei zeigt die Betrachtung schon der angeführten Beispiele, dass Hydroxylgruppen sowohl in tertiärer, als in secundärer und primärer Stellung in dieser Weise abgespalten werden können.

Zu den bisher dargestellten und analysirten Derivaten der Propenylbenzoësäure gehört noch der Methyläther. Derselbe wurde erhalten bei einem Versuche, den Methyläther der Oxypropylbenzoësäure durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung dieser Säure zu bereiten. Dabei fand Abspaltung von Wasser statt, und an Stelle des erwarteten Methyläthers wurde ein Körper erhalten, der nach zwei übereinstimmenden Elementaranalysen die Formel



besitzt.

Der Aether wurde zuerst als eine gefärbte Flüssigkeit erhalten, die sich aber bei der Destillation zu weissen Krystallen verdichtete. Er schmilzt bei 53° und siedet bei 254° (corr.) Eine Probe desselben wurde verseift, und lieferte, wie zu erwarten, die Säure vom Schmelzpunkt 160° . (Oxypropylbenzoësäure schmilzt bei 155° .)

Chur, 10. October 1878.

474. Rudolph Fittig: Erklärung zur Harnsäureformel.

(Eingegangen am 29. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem unter Zustimmung des Verfassers publicirten und augenscheinlich für die Publication bestimmten Briefe (diese Ber. XI, 1670) fordert Hr. Willgerodt mich auf, festzustellen, ob die in der zehnten Auflage meines Grundrisses enthaltene Harnsäureformel von mir selbst aufgestellt sei, oder ob ich sie von ihm entnommen habe. Ich bin der Meinung, dass Hr. Willgerodt darüber durch eine schriftliche Anfrage bei mir sich schneller hätte Gewissheit verschaffen können und dass eine solche private Anfrage ein viel passenderer Weg als die öffentliche gewesen wäre. Es gab aber für Hrn. Willgerodt noch einen viel einfacheren Weg. Er hätte nur in die nächste Buchhandlung zu gehen und sich zu erkundigen