

263. Richard Meyer: Ueber Derivate der Oxypropylbenzoësäure.
(Eingegangen am 26. Mai; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich vor Jahresfrist gezeigt habe ¹⁾, wird die Cuminsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine, um 1 Atom Sauerstoff reichere Säure übergeführt, welche ich mit dem Namen Oxypropylbenzoësäure bezeichnete, weil sie eine Cuminsäure oder Propylbenzoësäure ist, in welcher ein Wasserstoffatom der Seitenkette durch Hydroxyl ersetzt ist.

Diese Stellung der eingetretenen Hydroxylgruppe bewies ich durch Oxydation der Säure mittelst der Chromsäuremischung, wobei sie in Terephtalsäure verwandelt wurde, während eine Oxycuminsäure, welche die Hydroxylgruppe im aromatischen Kerne enthält, eine Oxyterephtalsäure geben würde.

Schon damals erwähnte ich, dass die Oxydation der Oxypropylbenzoësäure zu Terephtalsäure die Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses des Oxydationsgemisches erfordert; wirken geringere Mengen des letzteren ein, so wird die Bildung einer anderen Säure beobachtet, welche ich inzwischen etwas näher untersucht habe.

Zu ihrer Darstellung wurden 1 Th. Oxypropylbenzoësäure mit einer Mischung aus 2 Th. Kaliumbichromat, 3 Th. Schwefelsäure und 5 Th. Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Plötzlich tritt eine sehr heftige Reaction ein: unter stürmischer Kohlensäureentwicklung (durch Barytwasser als solche nachgewiesen) wird die Chromlösung reducirt, und die grosskrystallinische Oxysäure verwandelt sich fast momentan in ein weisses Pulver. Der Vorgang, welcher in wenigen Minuten abläuft, wurde oftmals in genau gleicher Weise beobachtet. Es wurde nach Beendigung der heftigen Gasentwicklung, während der man das Gefäss vom Wasserbade nimmt, noch einige Zeit erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt und die chromhaltige Säure durch Auflösen in Ammoniak, Filtriren und wieder Fällen von Chrom befreit. Die so erhaltene, rohe Säure zeigt in ihrem Aeussern, und besonders in den Löslichkeitsverhältnissen einige Aehnlichkeit mit Terephtalsäure, von der ihr auch ein gewisses Quantum beigemischt ist, und es bietet einige Schwierigkeiten, sie von dieser zu trennen. Dies ist mir mit der freien Säure überhaupt nicht gelungen; leicht dagegen mit dem Methyläther, welcher dem terephtalsäuren Methyl durchaus unähnlich ist. Aber er führte trotzdem nicht zu der reinen Säure, aus einem unten zu erwähnenden Grunde. Die Reindarstellung der Säure selbst gelang vielmehr nur mit Hülfe eines gut krystallisirenden Salzes, und als solches erwies sich die Ammoniumverbindung. Wird die neutrale

¹⁾ Diese Berichte XI, 1283.

Lösung der letzteren eingedampft, so scheiden sich Spuren der freien Säure ab, unter Entweichen von Ammoniak; filtrirt man dann die concentrirte, siedendheiße Lösung, so scheidet sich das Ammoniumsalz beim Erkalten aus dem Filtrate in langen Nadeln aus, welche ohne weiteres die reine Verbindung darstellen. Aus dieser wurde die Säure abgeschieden und analysirt. Sie lieferte Zahlen, welche zu der Formel $C_9H_8O_3$ führen:

	Gefunden	Berechnet
C	65.65 pCt.	65.85 pCt.
H	4.76 -	4.88 -

Durch Fällen mit Silbernitrat wurde aus der Lösung des Ammoniumsalzes das Silbersalz erhalten; seine Analyse ergab, dass die neue Säure einbasisch ist:

	Gefunden	Berechnet f. $C_9H_7AgO_3$
Ag	39.65 pCt.	39.85 pCt.

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich; in Alkohol und Aether ist sie ziemlich schwer löslich. Sie lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, und wird dabei in schönen, weissen, glänzenden Nadeln erhalten, welche zuweilen eine Länge von mehreren Millimetern erreichen. Trotzdem ist eine Trennung von Terephtalsäure, welche in kochendem Wasser keineswegs unlöslich ist, und sich beim Erkalten in sehr kleinen, mikroskopischen Krystalldrusen ausscheidet, auf diesem Wege nicht zu erreichen. Auch Alkohol und Aether lösen, neben der neuen Säure stets kleine Mengen von Terephtalsäure auf, welche sich dann mit jener wieder ausscheiden.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 200° , kann aber nur bei ganz reiner, von Terephtalsäure vollkommen freier Säure scharf beobachtet werden; es findet beim Schmelzen geringe Bräunung statt. Bei höherer Temperatur sublimirt die Säure in kleinen Nadeln, welche gleichfalls bei 200° schmelzen.

Den Methyläther erhielt ich durch Suspendiren der Säure in Methylalkohol und Einleiten von Chlorwasserstoffgas, unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Er ist in Methyl- und Aethylalkohol viel leichter löslich als der Terephtalsäuremethyläther, sodass beide sich durch fractionirte Krystallisation leicht trennen lassen. Ich fand auf diese Weise, dass auch bei der Oxydation der Oxypropylbenzoësäure durch einen bedeutenden Ueberschuss der Chromsäuremischung, neben Terephtalsäure auch kleine Mengen der Säure $C_9H_8O_3$ gebildet werden. Der Methyläther der letzteren fand sich in den letzten alkoholischen Mutterlaugen von der Krystallisation des terephtalsäuren Methyls.

Die Reinigung des neuen Methyläthers gelingt am besten durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in dem er etwas löslich ist,

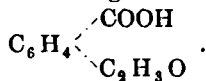
während kaltes Wasser nur sehr wenig aufnimmt. Er wird dann in kleinen, blendend weissen Nadeln erhalten, welche scharf bei 92° schmelzen. Er entwickelt beim Schmelzen einen absynthartigen Geruch, und erstarrt beim Erkalten schön, krystallinisch; in wenig kochendem Wasser schmilzt er zu einem farblosen Oel. Schon auf dem Wasserbade sublimirt er, obwohl langsam, und zeigt auch dann unverändert den Schmelzpunkt 92° . Ist er dagegen nicht aus Wasser umkrystallisirt, so schmilzt er niedriger, je nach dem Grade seiner Reinheit bei $80-85^{\circ}$; auch ist seine Farbe dann stets noch gelblich.

Die Analyse des aus kochendem Wasser krystallisirten Aethers ergab die Formel

	$C_{10}H_{10}O_3 = C_9H_7O_2(OCH_3)$	
	Gefunden	Berechnet
C	67.31 pCt.	67.42 pCt.
H	5.90 -	5.62 -

Bei der Verseifung scheint eine partielle Zersetzung stattzufinden; denn auch bei Anwendung eines ganz reinen Aethers resultirt eine, zwar schön krystallisirende Säure, welche aber nichtsdestoweniger wieder mit Terephthalsäure verunreinigt ist. Dieser Umstand hat die Reindarstellung der Säure bedeutend erschwert.

Was die Constitution der Säure $C_9H_8O_3$ betrifft, so bringt die folgende Formel dieselbe insoweit zum Ausdruck, als sie aus ihrer Bildungsweise mit Sicherheit hervorgeht:

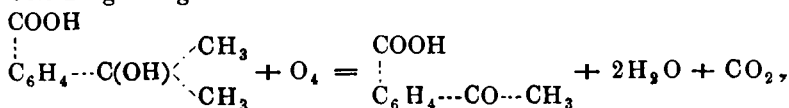


Die Seitenkette C_2H_3O dürfte wohl mit Wahrscheinlichkeit als Acetyl auszusprechen sein, und die Säure demnach als Ketonsäure erscheinen; sie könnte aber auch eine Aldehydsäure mit der Seitenkette $---CH_2---COH$, oder eine ungesättigte Säure sein und ausser dem Carboxyl die Gruppe $---CH::CH(OH)$ oder $---C(OH)::CH_2$ enthalten. Die letztere Ansicht ist aber ausgeschlossen, da die Säure Brom nicht entfärbt.

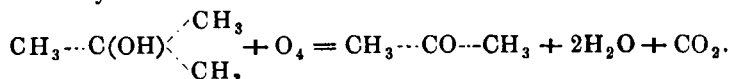
Zur definitiven Feststellung der Constitution wurde die Säure mit Kalk destillirt, leider aber nicht mit entscheidendem Erfolge. Eine Acetylbenzoësäure sollte hierbei Acetophenon liefern. Es wurde ein braunes Oel erhalten, welches auch deutlichen Acetophenongeruch zeigte, das aber bei der Destillation zum grössten Theil über 300° übergang. Einige wenige Tropfen, welche bei ungefähr 200° aufgefangen wurden, konnten bei ihrer geringen Menge nicht als Acetophenon characterisirt werden.

Ich hoffe, auf anderem Wege die Constitution der Säure sicher festzustellen; lässt man einstweilen die wahrscheinlichste Annahme zu, und betrachtet sie demnach als Paraacetylbenzoësäure oder

Acetophenoncarbonsäure¹⁾, so spricht ihre Bildung, wie ich glaube, sehr zu Gunsten der früher²⁾ von mir angenommenen Constitution der Oxypropylbenzoësäure. Sie würde dann nach folgender Gleichung erfolgen:



welche die vollkommenste Analogie bildet zu der Oxydation des tertiären Butylalkohols zu Aceton und Kohlensäure:



Auch die Bildung von Aceton unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms als Kohlensäure bei der Oxydation der Oxyisobuttersäure ist eine ganz analoge Reaction.

Mit Annahme der obigen Constitutionsformel für die Oxypropylbenzoësäure wäre dann auch der endgültige Beweis für die Anwesenheit der Isopropylgruppe in der Cuminsäure geführt. Dies ist aber um so wichtiger, als die kürzlich gelungene Synthese des Isocymols durch O. Jacobsen³⁾ dazu nöthigt, im Cymol wieder die normale Propylgruppe anzunehmen und dadurch von neuem Zweifel über die Constitution der Cuminsäure erweckt.

Dem Vorstehenden erlaube ich mir noch kurz einige weitere Beobachtungen anzureihen.

Ich hatte früher die bei der Oxydation der Oxypropylbenzoësäure gebildete Terephtalsäure in Form ihres so charakteristischen Methyläthers identificirt. Bei einem zweiten Oxydationsversuche habe ich die entstandene Säure selbst etwas näher untersucht. Sie zeigte, in gewöhnlicher Weise aus der chromhaltigen Lösung abgeschieden, und mit Wasser, Alkohol und Aether anhaltend gewaschen, ganz die Merkmale der Terephtalsäure. Als sie aber dann nochmals mit Wasser ausgekocht wurde, schieden sich nach der Filtration beim Erkalten kleine Nadeln aus, welche sich als Acetylbenzoësäure erwiesen. Die wiederholte Beobachtung der Bildung von kleinen Mengen Acetylbenzoësäure neben Terephtalsäure auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses des Oxydationsmittels führte mich, in Anbetracht der schwierigen Trennung dieser beiden Säuren auf den Gedanken, eine Verunreinigung der Terephtalsäure mit Acetylbenzoësäure möchte der Grund sein, weshalb die erstere so vielfach nicht

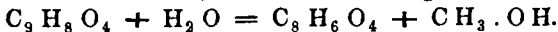
¹⁾ Die Acetophenoncarbonsäure von Gabriel und Michael (diese Berichte X, 1554) enthält die beiden Seitenketten in der Orthostellung.

²⁾ Diese Berichte XI, 1787.

³⁾ Ebend. XII, 429.

erkannt und für Insolinsäure gehalten worden ist. Diese Annahme wird durch die der letzteren beigelegte Zusammensetzung $C_9H_8O_4$ unterstützt, welche zwischen der der beiden anderen Säuren liegt. — Ich kochte daher die Säure solange mit Wasser aus, bis das Filtrat keine Acetylbenzoesäure mehr abschied. Sie zeigte nun die vollkommenste Aehnlichkeit mit Terephtalsäure, insbesondere schmolz sie ohne zu sublimiren. Als sie aber in das Silbersalz übergeführt und dieses analysirt wurde, gab letzteres nicht die Zahl des terephtal-sauren, sondern scharf die des insolinsauren Silbers, $C_9H_8Ag_2O_4$ (gef. 54.86 pCt. Ag; ber. 54.82; für terephtalsaures Silber 56.84 pCt.).

Nachdem nun schon von so vielen Seiten¹⁾ eine Säure von der Zusammensetzung der Insolinsäure beobachtet worden ist, scheint mir die Annahme, diese letztere sei nichts anderes als unreine Terephtalsäure, doch nicht so ohne weiteres als erwiesen zu betrachten. Besonders interessant sind in dieser Hinsicht die Angaben von Schwanert, nach denen reine Terephtalsäure meist nur dann erhalten wird, wenn sie durch den Methyläther gegangen ist, während die Säure ohne diese Reinigung häufig genau die Zusammensetzung der Insolinsäure zeigt. Sollte nicht die, vielleicht etwas gewagte Annahme gestattet sein, dass die Insolinsäure trotz der gegentheiligen Behauptungen doch existirt, und dass sie erst bei der Aetherbildung in Terephtalsäure verwandelt wird, nach der Gleichung:



Der Mechanismus einer solchen Reaction würde freilich erst zu verstehen sein, wenn die Constitution der fraglichen Insolinsäure aufgeklärt wäre²⁾.

Einige andere Derivate der Oxypropylbenzoesäure habe ich noch in Gemeinschaft mit Hrn. J. Rosicki untersucht. Von dem Methyläther der Propenylbenzoesäure³⁾ wurde die Dampfdichte bestimmt, und zwar nach der Luftverdrängungsmethode von V. Meyer im Diphenylamindampfe. Sie bestätigte die Formel

$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{COOCH}_3 \\ \diagdown \end{array} \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} $		
Gefunden		Berechnet
5.89 6.02		6.09.

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 97, 197; Schwanert, ibid. 128, 119; Id. ibid. 132, 257; Kachler, ibid. 164, 87. Hirzel's Insolinsäure aus Steinkohlencumul (Jahresber. 1866, 360) ist wohl ohne Frage als Terephtalsäure anzusehen.

²⁾ Die Homoterephtalsäure, welche Paternò und Spica durch Oxydation des Normalpropylisopropylbenzols erhielten (Jahresber. 1877, 379), könnte ebenfalls Insolinsäure sein; die wenigen Angaben, welche über ihre Eigenschaften vorliegen, lassen dies fast vermuthen.

³⁾ Diese Berichte XI, 1790.

Ferner wurde der Methyläther der isomeren Propenylbenzoësäure¹⁾ dargestellt und analysirt. Er schmilzt bei 83°; seine Dampfdichte konnte leider nicht genommen werden, da er sich bei der Destillation zersetzt; auch verdampft er bei 250° und einer Luftverdünnung von 10 mm nur in geringem Grade. Auch der Aethyläther und das Chlorid der Säure lassen sich nicht destilliren, sodass das Molekulargewicht durch Dampfdichten nicht bestimmt werden konnte. Doch spricht wohl gerade die Schwerflüchtigkeit der Derivate dafür, dass die Säure der Propenylbenzoësäure polymer ist. — Von den Salzen wurden noch dargestellt: das Ammoniumsalz, $C_{10}H_9(NH_4)O_2$, krystallisirt in, zu kugeligen Aggregaten verwachsenen Prismen; das Calciumsalz, $2(C_{10}H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, bildet einen undeutlich krystallinischen Niederschlag; das Kupfersalz, $(C_{10}H_9O_2)_2Cu$, ist ein hellblauer, schwach krystallinischer Niederschlag.

Saure Salze der Säure konnten nicht erhalten werden. Wie früher mitgetheilt, wirkt Natriumamalgam und Wasser auf die Säure nicht ein; wird sie aber mit Jodwasserstoffsäure, spec. Gew. 1.586 bei 15° und rothem Phosphor auf 160° erbitzt, so wird sie in 6 Stunden vollständig in Cuminsäure verwandelt.

Im weiteren Verfolg meiner Untersuchung habe ich Cumolsulfosäure und die isomere Normalpropylbenzolsulfosäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, und dabei, soweit ich bis jetzt urtheilen kann, den früheren ganz entsprechende Resultate erhalten. Die Cumolsulfosäure wird direct hydroxyliert, unter Bildung einer Oxyssäure; die isomere Säure dagegen scheint sich anders zu verhalten. Ich hoffe bald näheres darüber berichten zu können. — Ferner habe ich unter anderem die Reaction auf höhere Phenole ausgedehnt und zunächst Thymol in Angriff genommen. Dasselbe wirkt sehr energisch auf Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ein, doch ist das Oxydationsprodukt noch nicht näher untersucht.

Chur, 23. Mai 1879.

264. K. Kraut: Zu H. Köhler's Beobachtungen über Quecksilberjodid.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Auf S. 608 dieses Jahrgangs der Berichte theilt H. Köhler Beobachtungen über Quecksilberjodid mit, die mich zu folgenden Bemerkungen veranlassen.

H. Köhler bezeichnet die Angabe Schlesinger's (Repert. 85, 74; Gmelin-Kraut VI. Aufl. III, 772), dass Quecksilberjodid aus

¹⁾ Diese Berichte XI, 2172.