

Wöhler's in prachtvoll gegliederter Bronzeumrahmung, sowie auf eine goldene Gedächtnissmedaille, Ehrengeschenke, welche Freunde, Schüler und Fachgenossen dem verehrten Meister am 31. Juli als Angebinde zu seinem Geburtstage überreichen werden.

An der Feier dieses Geburtstages will sich auch die Gesellschaft betheiligen, und der Vorsitzende wird beauftragt, ihrem Ehrenmitgliede die herzlichen Geburtstagswünsche der Vereinsgenossen in einem Festtelegramm auszusprechen.

Hr. Landolt glaubt eine die Mitglieder der Gesellschaft interessirende Angelegenheit zur Sprache zu bringen, indem er den Sekretär fragt, bis zu welchem Zeitpunkt die Veröffentlichung des mit Ungeduld erwarteten Registers über die ersten 10 Jahrgänge der Berichte entgegengesehen werden könne. Der Sekretär erwidert, dass Sach- und Autorenregister fertig gedruckt vorliegen, dass Herr Dr. Bischoff zur Zeit mit der Abfassung des systematischen Registers beschäftigt sei, und dass seitens des Sekretariats Schritte geschehen werden, um die Vollendung des Werkes bis zum Anfang des Wintersemesters zu ermöglichen.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied der Gesellschaft, Herrn Dr. F. Fischer aus Hannover.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 361. Richard Meyer und Albert Baur: Ueber Hydroxylierung durch direkte Oxydation.

(Eingegangen am 12. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im weiteren Verfolg unserer Untersuchungen<sup>1)</sup> haben wir nun auch das Verhalten des Cymols gegen übermangansaures Kalium geprüft. Da dieses nach zahlreichen Untersuchungen jetzt wohl zweifellos als normales Propyltoluol zu betrachten ist, so war es von vornherein nicht wahrscheinlich, dass es sich direkt in eine Oxyverbindung überführen lassen würde; denn nach den bisherigen Erfahrungen gelingt dies nur bei solchen Körpern, welche tertiäre Wasserstoffatome enthalten.

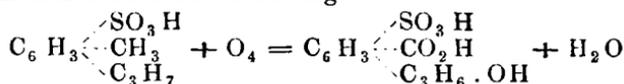
<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1283, 1787, 1790, 2172. XII, 1071, 2238.

Das Cymol (aus Campher) wurde, ebenso wie früher das Cumol und das normale Propylbenzol, in Form der Sulfosäure angewendet. Das Baryumsalz der letzteren zeigte ganz die bekannten Eigenschaften und seine Analyse ergab die gewöhnliche Zusammensetzung  $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2 Ba + 3H_2O$ . Es wurde in das Kaliumsalz verwandelt und dieses in der früher beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt. Sobald eine Menge des Oxydationsmittels eingewirkt hatte, welche 4 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül cymolsulfosaures Kalium entspricht, trat weitere Entfärbung auch bei längerem Kochen nicht ein, und es wurde dann die Operation unterbrochen.

Die Extraktion und Reinigung des Oxydationsproduktes geschah in ganz ähnlicher Weise wie in den früher mitgetheilten, analogen Fällen; nur war es nothwendig dasselbe von einer kleinen Menge einer schmierigen Beimengung zu trennen. Dies gelang durch Behandlung mit kaltem absolutem Alkohol, welcher die Verunreinigung auflöste, das Hauptprodukt aber zurückliess. Letzteres wurde dann aus kochendem, 80 procentigem Alkohol, oder durch freiwillige Verdunstung einer wässrigen Lösung umkrystallisirt. Im ersteren Falle wurden schöne, glänzende Nadeln erhalten, im letzteren sehr charakteristische, rhombische Tafeln, welche oft eine beträchtliche Grösse erlangten. Lässt man eine wässrige Lösung des Salzes vollkommen eintrocknen, so zeigen die grossen, zurückbleibenden, rhombischen Krystalle einen lebhaften, durch totale Reflexion zwischen den Lamellen bedingten Glimmerglanz.

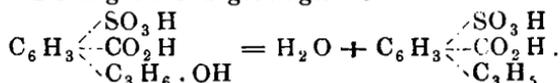
Die nadelförmigen und die rhombischen Krystalle sind nur verschiedene Formen eines und desselben Salzes. Werden sie gepulvert und über Schwefelsäure getrocknet, so zeigen sie nach zahlreichen Analysen übereinstimmend die Formel  $C_{10}H_{10}SO_6K_2 + 2H_2O$ . Durch längeres Stehen über Schwefelsäure werden sie wasserfrei. Krystallisirt man die Nadeln aus Wasser um, so erhält man die rhombischen Tafeln.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung passt auf das Kaliumsalz einer Oxypropylsulfobenzoösäure, welche aus der Cymolsulfosäure nach der Gleichung



entstanden ist, indem erstens die Methylgruppe der letzteren carboxylirt und zweitens die Propylgruppe hydroxylirt worden ist. Dass die Hydroxylgruppe wirklich in die Seitenkette und nicht etwa in den aromatischen Kern eingetreten ist, darf wohl zum mindesten als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden. Es wäre zu beweisen gewesen durch Abspaltung der Sulfogruppe, wodurch die früher von R. Meyer

beschriebene Oxypropylbenzoësäure oder die aus derselben erhaltene ungesättigte Propenylbenzoësäure, event. eine Isomere derselben entstehen müsste. Ein dahin abzielender Versuch blieb aber ohne Resultat, da Salzsäure erst bei sehr hohen Temperaturen einwirkt, und dann eine tiefer greifende, von Verkohlung begleitete Zersetzung bewirkt. Dagegen wird die aufgestellte Constitutionsformel durch die Beobachtung gestützt, dass unser Kaliumsalz durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure die Eigenschaft erhält, Brom zu entfärben, wodurch die Bildung einer ungesättigten Säure bewiesen wird:



Diese Reaction ist vollkommen der früher mitgetheilten Ueberführung der Oxypropylbenzoësäure in die ungesättigte Propenylbenzoësäure analog. Sie wurde übrigens auch in ganz gleicher Weise bei dem oxypropylbenzolsulfosauren Kalium beobachtet. — Noch sei bemerkt, dass das oxypropylsulfobenzoësäure Kalium mit Eisenchlorid keine Färbung giebt, was ebenfalls für die Annahme spricht, dass die Hydroxylgruppe in die Seitenkette eingetreten ist.

Wie man sieht, hat in diesem Falle der Oxydationsprocess einen andern Verlauf genommen, als nach den bisherigen Erfahrungen erwartet werden durfte: die normale Propylseitenkette des Cymols, welche zweifellos auch in der Sulfosäure angenommen werden muss, ist durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms hydroxyliert worden.

Die Cymolsulfosäure verhält sich in dieser Beziehung nicht wie die analog constituirte normale Propylbenzolsulfosäure, sondern wie die Cumol-(Isopropylbenzol-)sulfosäure. Hiernach könnte es fast scheinen, als ob die früher aufgestellte Regel, wonach nur tertiäre Wasserstoffatome direkt in Hydroxyl übergeführt werden können, sich in diesem Falle nicht bestätigte. Bedenkt man aber die zahlreichen Fälle molekularer Umlagerung, welche zwischen Propyl- und Isopropylverbindungen constatirt sind, so erscheint es wohl bei weitem wahrscheinlicher, dass bei der von uns beobachteten Reaction der Oxydation eine solche Umlagerung vorangegangen, der Oxydationsprocess selbst aber normal verlaufen sei. Gerade in der Cymolreihe sind die mannigfachsten derartigen Uebergänge beobachtet worden. Der Cuminalkohol (Isopropylbenzalkohol) geht durch blosses Kochen mit Zinkstaub in Cymol oder normales Propyltoluol über<sup>1)</sup>, und das Cymol wird umgekehrt beim Durchgang durch den thierischen Organismus ganz glatt zu Cuminsäure (Isopropylbenzoësäure) oxydirt<sup>2)</sup>. Im letzteren Falle findet Carboxylierung der Methylgruppe und zugleich Umlagerung

1) Kraut, Liebig's Annalen 192, 222.

2) Nencki und Ziegler, diese Berichte V, 749. — Gerichten, diese Berichte XI, 369.

des normalen Propyls in Isopropyl statt. Das nämliche dürfte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geschehen.

Noch in anderer Beziehung gleicht die von uns beobachtete Reaktion dem Verhalten des Cymols im Organismus. Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes mit Salpetersäure oder Chromsäure wird immer zuerst die Propylgruppe angegriffen und dann die Methylgruppe: es wird zuerst Paratoluylsäure, dann Terephtalsäure gebildet. Die Oxydation im Organismus verläuft im umgekehrten Sinne: hier wird das Methyl in Carboxyl verwandelt, das Propyl aber nur umgelagert, und es entsteht Cuminsäure. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat verläuft genau in der gleichen Weise: nur folgt hier noch eine Hydroxylierung des durch die Umlagerung gebildeten Isopropyls, wie es nach allen bisherigen Erfahrungen erwartet werden muss.

In neuerer Zeit sind einige Oxydationsprocesse von Cymolderivaten beobachtet worden, welche in gleicher Weise wie die Oxydation im Organismus zu verlaufen scheinen. Gerichten <sup>1)</sup> erhielt durch Oxydation eines Chlorcymols aus Thymol eine Säure von der Formel  $C_{10}H_{11}ClO_2$ , welche vermuthlich die Constitution  $C_6H_3Cl \leftarrow \begin{matrix} CO_2H \\ C_3H_7 \end{matrix}$  besitzt, und Claus und Wimmel <sup>2)</sup> stellten in gleicher Weise aus einem Dibromcymol die Säure  $C_{10}H_{10}Br_2O_2$  dar, vermuthlich  $C_6H_2Br_2 \leftarrow \begin{matrix} CO_2H \\ C_3H_7 \end{matrix}$ . Ob auch in diesen beiden Fällen Umlagerung der Propylgruppe stattfindet, ist bis jetzt nicht untersucht.

Bei allen hier besprochenen Reaktionen wurde nicht Cymol, sondern ein Substitutionsprodukt desselben oxydirt. Es schien deshalb von Interesse, auch das Verhalten des Kohlenwasserstoffes selbst gegen Kaliumpermanganat kennen zu lernen. Wie zu erwarten, wird er von dem Reagens nur schwierig angegriffen; als Oxydationsprodukt konnte indessen nur eine Substanz von den Eigenschaften der Terephtalsäure aufgefunden werden. — Die von Etard <sup>3)</sup> angegebene Oxydation des Cymols zu Cuminaldehyd durch  $CrO_2Cl_2$  würde dagegen in vollkommener Uebereinstimmung mit dem im Organismus stattfindenden Prozesse sein.

Wir haben die Oxydation der Cymolsulfosäure auch mit Salpetersäure ausgeführt und dabei eine Paratoluylsulfosäure erhalten. Aus ihrem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und aus Wasser krystallisirt, bildet dieselbe kleine, nicht hygroskopische

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 364.

<sup>2)</sup> Ebendas. XIII, 902.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 87, 989; 90, 534.

Nadeln, welche lufttrocken die Formel  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow CO_2H \\ \vdots SO_3H \\ \searrow CH_3 \end{matrix} + 2H_2O$

besitzen. Ueber Schwefelsäure verlieren sie 1 Molecül Wasser. Die Salze krystallisiren im Allgemeinen nicht besonders schön. Das Kaliumsalz,  $C_8H_6SO_5K_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , ist sehr leicht löslich; das Magnesiumsalz hat die Formel  $C_8H_6SO_5Mg + 7H_2O$ ; das Baryumsalz,  $C_8H_6SO_5Ba + 4H_2O$ , bildet körnige Krystalle; das Bleisalz,  $C_8H_6SO_5Pb + 3\frac{1}{2}H_2O$ , ist dem vorigen ähnlich. Das Silbersalz,  $C_8H_6SO_5Ag_2 + H_2O$ , wurde in mikroskopischen

Nadeln erhalten. Das Amid,  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow CONH_2 \\ \vdots SO_2NH_2 \\ \searrow CH_3 \end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$ , krystallisiert aus heissem Wasser in langen, feinen, weissen Nadeln. Schmelzpunkt  $218^\circ$ .

Paratolylsulfosäuren wurden bisher beschrieben von Flesch <sup>1)</sup>, Bechler <sup>2)</sup>, Fittica <sup>3)</sup> und Fischli <sup>4)</sup>. Genau charakterisirt ist unter ihnen nur die letztere, und mit dieser scheint unsere Säure identisch zu sein. Zwar haben wir die Salze nicht so schön krystallisirt erhalten wie Fischli, und beim Baryum- und Bleisalz fanden wir einen etwas abweichenden Wassergehalt; aber der Wassergehalt des Magnesium- und Silbersalzes sowie des Amids, und insbesondere der Schmelzpunkt des letzteren stimmen genau mit denen von Fischli überein. (Fischli giebt den Schmelzpunkt zu  $228^\circ$  an; aber eine uns freundlichst zur Verfügung gestellte Probe seines Amids schmolz mit dem unsrigen am gleichen Thermometer gleichzeitig bei  $218^\circ$ .)

Noch schien es uns von Interesse, einige andere Verbindungen, welche tertiäre Wasserstoffatome enthalten, aber in anderer Anordnung als die bisher untersuchten, auf ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat zu prüfen. Wir wählten zunächst die Zimmtsäure,  $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH$ . Kaliumpermanganat wirkt auf diese bereits in der Kälte ein, und augenblicklich tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf. Als Oxydationsprodukt erhielten wir nur Benzoësäure; eine Abänderung des Versuches, welche darauf abzielte, die Einwirkung des Reagens zu mässigen, hatte nur zur Folge, dass die Oxydation grösstentheils bei der Bildung des Benzaldehyds stehen blieb, welcher als Hauptprodukt der Reaktion, neben etwas Benzoësäure gewonnen wurde. Glücklicher war Tanatar <sup>5)</sup>, welchem es inzwischen gelungen ist, die analog constituirte Fumarsäure durch Kaliumpermanganat in Dioxyfumarsäure überzuführen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 478.

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chem. [2] 8, 170.

<sup>3)</sup> Liebig's Annalen 172, 328.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XII, 615.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XII, 2293; XIII, 159.

Auch die Mandelsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ , haben wir mit Kaliumpermanganat oxydirt. Bei derselben war zu erwarten, dass nach der Hydroxylierung Wasserabspaltung eintreten und demgemäss Benzoylameisensäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$ , entstehen würde. Diese Oxydation haben Hunäus und Zincke <sup>1)</sup> bereits mittelst Salpetersäure ausgeführt und sie erhielten in der That Benzoylameisensäure. Bei der Oxydation der Mandelsäure durch Kaliumpermanganat erhielten wir gleichfalls reichliche Mengen Benzoylameisensäure. Dieselbe konnte durch ihren Habitus und Schmelzpunkt, durch die Eigenschaften ihres Kaliumsalzes, endlich durch Eigenschaften und Analyse des Silbersalzes identificirt werden.

Diese Reaktion ist das Gegenstück zu der von Claisen <sup>2)</sup> beobachteten Reduktion der Benzoylameisensäure zu Mandelsäure.

Chur, 8. Juli 1880.

### 362. H. Chapman Jones: Ueber Fünffachschwefelnatrium.

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die nachfolgende Untersuchung wurde durch die Absicht veranlasst gewisse Verbindungen von doppelt gebundenem Kohlenstoff darzustellen. Da indessen die hierzu nöthigen Angaben über Bereitung und Eigenschaften von Natriumpolysulfiden fast völlig fehlen, so mussten in erster Linie diese untersucht werden, wobei es als zweifellos betrachtet werden konnte, dass sie sich wenigstens in einzelnen Punkten wesentlich von den entsprechenden Kaliumverbindungen unterscheiden.

Die Analysen der dargestellten Sulfide habe ich aus unten näher zu erörternden Gründen mit ihren Lösungen ausgeführt. Die gefundenen Werthe wurden dann auf die Gesamtmenge des vorhandenen Natriums bezogen; letzteres wurde als Sulfat bestimmt. Der Schwefel wurde durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in Natriumhydroxydlösung und Fällung der gebildeten Schwefelsäure durch Chlorbaryum in Baryumsulfat verwandelt. Die angewandte Natronlauge war aus metallischem Natrium bereitet, da kein käufliches Produkt hinlänglich frei von Sulfat war. Der Schwefel im übermangansauren Kali wurde ermittelt und in die Zahlenergebnisse eingerechnet. Zwei Proben enthielten bezüglich 0.1 und 0.066 pCt. davon.

Zur Bestimmung des in der wässrigen Lösung vorhandenen Sulfats wurde in abgemessener Quantität in einen Ueberschuss von nahezu

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1489.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 847.