

Da das Volum des Fluors unbekannt ist, so lässt sich für Fluorverbindungen die Kontraktion direkt nicht bestimmen, aber nach dem aus der Kontraktionstheorie folgenden Satz, dass durch den chemischen Process die Gesamtmasse der Komponenten bei gleicher Zusammendrückbarkeit auf einen kleineren Raum zusammengedrängt wird <sup>1)</sup>, muss man erwarten, dass auch bei nicht allzu stark abweichender Zusammendrückbarkeit erhebliche Unterschiede in der Verwandtschaft durch Volumverringerng sich zu erkennen geben. Nimmt man also an, dass die Umsetzung nach derjenigen Richtung erfolgt, in welcher eine Volumverringerng möglich ist, so erhält man folgende Resultate:

Elemente nach der ersten Form verbunden	Gesamtvolum	Elemente nach der zweiten Form verbunden	Gesamtvolum
Rb Fl + K	$33.7 + 45.2 = 78.9$	KFl + Rb	$28 + 56.1 = 84.1$
KFl + Na	$28 + 23.7 = 51.7$	NaFl + K	$16.4 + 45.2 = 61.6$
NaFl + Li	$16.4 + 11.8 = 28.2$	LiFl + Na	$11.3 + 23.7 = 35.0$

Für die Fluorverbindungen sind dabei die von Clarke <sup>2)</sup> angegebenen specifischen Gewichte zur Volumberechnung benutzt; nimmt man für Fluorkalium anstatt nach Clarke 2.096 die stark abweichende Zahl 2.46 von Favre und Yalson, so wird die Volumzahl des Fluorkaliums 23.6, das Gesamtvolum aus K, Fl und Rb 79.7, und es bleibt auch dann noch wie in den übrigen Fällen das Gesamtvolum der Elemente nach der ersten Form verbunden das kleinste. Folglich hätte man anzunehmen, dass bei freier Beweglichkeit die Elemente nach der ersten Gruppierung zusammentreten, und es ergibt sich für die Verwandtschaft des Fluors die Reihenfolge Rb, K, Na, Li.

Bremen, im August 1880.

#### 407. E. v. Lippmann und R. Lange: Ueber Oxycuminsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann.]

(Eingegangen am 12. August.)

Nachdem der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Strecker <sup>3)</sup> eine ausführliche Untersuchung der Oxycuminsäure in Aussicht gestellt hat, wollen wir die ersten Resultate derselben hiermit mittheilen.

<sup>1)</sup> Programm der Hauptschule in Bremen, 1879, S. 13.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 43.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 76.

Cuminsäure. Das zur Untersuchung verwendete Material wurde durch Oxydation von rohem Cuminol gewonnen. Dasselbe wurde auf dem Wasserbade in einer Schale durch abgewogene Mengen Salpetersäure so lange oxydirt, als nitrose Dämpfe entwichen. Die beim Erkalten krystallisirende Säure wurde mittelst einer Wasserpumpe abgesaugt, in Ammoniak gelöst und, um noch unverändertes Cuminol zu entfernen, mit Aether geschüttelt. Der in wässriger Lösung befindliche Rückstand wurde mit Salzsäure ausgefällt. Die so gefällte Säure ist farblos, schmilzt bei  $114^{\circ}$  C. unverändert, während der ätherische Auszug von einem bei der Oxydation entstehenden Harze tief braun gefärbt erscheint.

50 g rohes Cuminol mit 25 g Salpetersäure oxydirt, gaben 30 g Cuminsäure und 15 g Harz.

Die Analyse des hieraus bereiteten, cuminsauren Silbers gab

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} COO Ag \\ C_3H_7 \end{cases}$
Ag	39.9 pCt.	39.86 pCt.

Die durch Eintragen in kalte Salpetersäure entstehende Nitrocuminsäure zeigt den richtigen Schmelzpunkt von  $158^{\circ}$  C.

Amidocuminsäure. Die Reduktion der Nitrosäure erfolgte in ammoniakalischer Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Man leitet so lange ein, bis sich kein Schwefel mehr ausscheidet, filtrirt, engt auf dem Wasserbade ein und scheidet die Aminsäure mittelst Essigsäure ab. Sie fällt anfangs in braunen Tropfen, die später krystallinisch erstarren.

Noch einfacher ist die Darstellung mittelst Salzsäure, wo dann nach längerem Kochen das salzsaure Salz in schönen Blättchen krystallisirt, während die Mutterlauge Salmiak enthält.

Bei vorsichtigem Zusatz von Natroulauge zur Lösung des Chlorhydrates scheidet sich die Säure zuerst in flüssigem, später in festem Aggregatzustande aus. Die feste Säure zeigt hellbraune, die flüssige hellgelbe Färbung. Die Krystalle der Anfangs flüssig gewesenen Säure schmelzen bei  $104^{\circ}$  C., die anderen bei  $129^{\circ}$  C.

Paterno und Fileti<sup>1)</sup> glaubten, dass wegen dieser Verschiedenheit des Schmelzpunktes ein Fall von Isomerie hier vorliege; dies ist jedoch nicht der Fall.

Wird die bei  $104^{\circ}$  C. schmelzende Säure mit viel Wasser gekocht, so geht dieselbe vollständig und leicht in jene von  $129^{\circ}$  C. über, welche letztere dann gut krystallisirt. Der Rückstand besteht dann aus geringen Mengen eines Oels, welche Beimengung den Schmelzpunkt sehr erniedrigt. Das salzsaure Salz der Amidosäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 81.

giebt mit Eisenchlorid eine violett bräunliche Fällung, vielleicht eine Iimidverbindung.

**Amidocuminsäures Silber.** Weisser, flockiger Niederschlag, im Dunkeln beständig. Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3NH_2 \left\{ \begin{array}{l} C_3N_7 \\ COOAg \end{array} \right.$
C	41.97 pCt.	41.97 pCt.
H	4.19 -	4.17 -
N	4.98 -	— -
Ag	37.76 -	37.86 -

**Amidocuminsäures Zink.** Erhalten durch Fällung des cuminsäuren Salzes mittelst Zinkvitriols; das Salz krystallisiert aus heissem Wasser in bräunlichen Nadeln.

	Gefunden		Ber. f. 2 $\left[ C_6H_4NH_2 \left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ COO \end{array} \right\} \right] Zn + 3H_2O$
	I.	II.	
C	50.45	50.57 pCt.	50.63 pCt.
H	6.18	5.72 -	6.32 -
Zn	13.68	— -	13.50 -

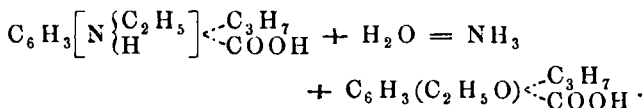
**Aethylamidocuminsäure.** Ihr jodwasserstoffsäures Salz wird durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Amidosäure mit Jodäthyl auf 105° C. erhalten. Man erhält so einen bräunlichen, sehr hygroskopischen Syrup; versucht man durch irgend ein Alkali die Säure selbst abzuscheiden, so scheint hier eine eigenthümliche Zersetzung stattzufinden, indem man, wie die Probe von Lassaigue zeigt, eine stickstofffreie Säure erhält, welche ein himbeerrothes, in Wasser ausserordentlich schwer lösliches, krystallinisches Pulver darstellt, wahrscheinlich Aethyloxycuminsäure, welche den Schmelzpunkt bei 140° C. zeigt.

I. 0.1266 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.3345 g Kohlen- säure und 0.0939 g Wasser.

II. 0.1284 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.318 g Kohlen- säure und 0.0959 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$4 \left[ C_6H_3(C_2H_5O) \left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ COOH \end{array} \right\} \right] + H_2O$
C	67.75	67.53 pCt.	67.76 pCt.
H	8.2	8.3 -	7.76 -

Die Zersetzung der Aethylamidocuminsäure und der Einfluss von Alkalien spiegelt sich wahrscheinlich in folgender Gleichung ab:



Mit der Annahme, dass sich hier die Aethyloxycuminsäure bildet, stimmen auch die Analysen ihres Silber- wie Cadmiumsalzes, sowie

der Versuch überein, dass sich bei ihrer Entstehung ein rothes Lackmuspapier stark bläuendes Gas bildet.

**Silbersalz.** Ein rother, sich leicht an der Luft schwärzender Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet f. $C_6H_3(C_2H_5O) \left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ COOAg \end{array} \right.$
Ag	34.26 35.0 pCt.	34.3 pCt.

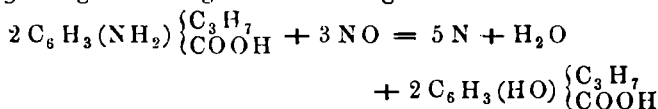
Wir hielten anfangs dieses Silbersalz für ein Salz der Aethylamidocuminsäure (Theorie 34.39 pCt. Ag), bis wir später die Säure und hiermit auch ihr Salz als stickstofffrei erkannten.

**Kadmiumsalsz.** Rother, in Nadeln krystallisirender Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(C_2H_5O) \left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ COOcd^1) \end{array} \right.$
	21.8 pCt.	21.3 pCt.

Wir behalten uns vor, diese Säure, sowie andere Salze derselben ausführlich zu untersuchen und diese Reaction auch auf andere Amidosäuren auszudehnen.

**Oxycuminsäure<sup>2)</sup>.** Durch Einleiten von Stickoxyd in eine salpetersaure Lösung der Amidosäure hat Cahours ihre Darstellung bewerkstelligt. Die Salpetersäure ist jedoch, wie unsere Versuche zeigten, hier von keiner Wichtigkeit. Dieselbe wirkt eher schädlich wie nützlich, denn bei Anwendungen von sauren Lösungen entsteht als Nebenprodukt eine von der reinen Oxysäure vollkommen verschiedene Säure (Schmelzpunkt  $172^{\circ} C.$ ), deren Blei wie Silbersalz beim Erhitzen detoniren und deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Oxycuminsäure wird durch wiederholtes Einleiten von Stickoxydgas in vollkommen neutrale Lösungen des Nitrats oder des Chlorhydrats leicht und vollkommen rein dargestellt. Auch aus der wässrigen Lösung der Amidosäure kann man die Oxysäure darstellen. Die letztere bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt  $138-140^{\circ} C.$ ; ihre Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:



	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO) \left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ COOH \end{array} \right.$
C	67.04 pCt.	66.66 pCt.
H	7.10 -	6.66 -

Ihr Bleisalz ist hellgelb, ihr Silbersalz ein vollkommen farbloser Niederschlag.

<sup>1)</sup> cd = 56.

<sup>2)</sup> Cahours, Ann. chem. (3. S., Bd. 53, 322).

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)\left\{\begin{matrix} C_3H_7 \\ COOAg \end{matrix}\right.$
Ag 37.46 pCt.	37.63 pCt.

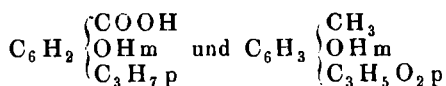
Was nun die Constitution der beschriebenen Oxycuminsäure betrifft, so musste man dieselbe mit den bisher beschriebenen, isomeren Säuren vergleichen, bevor man hierüber endgültig eine Entscheidung treffen konnte. Schon der Schmelzpunkt der hier beschriebenen Oxysäure 140° C. weicht wesentlich von den bisher bekannten Säuren ab.

Die Oxycuminsäuren Jacobsen's schmelzen bei 88° C. und bei 93° C. Die Oxypropylbenzoëssäure R. Meyer's schmilzt bei 155 bis 156° C.; jene von Paterno und Mazzara bei 120.5° C. Barth<sup>1)</sup> hat jüngst eine Thymooxycuminsäure durch Oxydation des Thymol's mittelst Kali erhalten. Eine sorgfältige Vergleichung dieser Säure mit der unsrigen war nur durch die Freundlichkeit des Professors v. Barth ermöglicht.

Die Thymooxycuminsäure schmilzt bei 141° C. Beide Säuren krystallisiren in kleinen Nadelchen, die concentrirte, heisse Lösung beider trübt sich beim Erkalten milchig, mit Eisenchlorid versetzt zeigen beide Säuren in verdünnter Lösung ein Opalisiren, in concentrirter dagegen eine Fällung. Durch Bleiacetat erfolgt in gesättigter Lösung ein Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels, wie in der Wärme löslich ist.

Die Cadmiumsalze beider Säuren sind in Aether löslich; hieraus ist man wohl berechtigt die Identität derselben anzunehmen.

v. Barth hat von den zwei möglichen Formeln für seine Thymooxycuminsäure



der ersteren aus den in oben citirter Abhandlung angeführten Gründen den Vorzug gegeben. Die Darstellung einer identischen Säure aus Cuminsäure bestätigt diese Anschauung, denn die zweite kann einem Cuminsäurederivat nicht zukommen. Umgekehrt ist diese Uebereinstimmung unsrer Säure mit der aus Thymol dargestellten ein Beweis für die Parastellung der kohlenstoffhaltigen Seitenketten in der Cuminsäure und für die Metastellung der Nitro- und Amidogruppe zum Propyl in der Nitro- und Amidocuminsäure.

Die Darstellung einer Dioxycuminsäure aus der Diamidocuminsäure soll den Gegenstand einer weiteren Mittheilung bilden.

Wien, Juli 1880.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1571.