

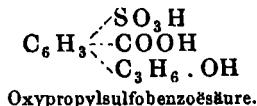
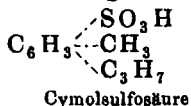
Mittheilungen.

208. Richard Meyer und Heinrich Boner: Oxydation der Isocymolsulfosäure durch Kaliumpermanganat.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 11. April durch Hrn. R. Meyer¹⁾.]

(Eingegangen am 6. Mai.)

Vor einiger Zeit machten Richard Meyer und Albert Baur²⁾ Mittheilung über die Oxydation der Cymolsulfosäure mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Der Versuch hatte zur Bildung einer Oxypropylsulfobenzoësäure geführt, deren Beziehung zu dem Ausgangskörper durch die folgenden Formeln in Erinnerung gebracht werden möge:



Wie man sieht, hatte die Oxydation ausser der Methylgruppe, ein Wasserstoffatom der Propylseitenkette betroffen und war somit ein neuer Fall direkter Hydroxylierung constatirt. Dieses Resultat war sehr überraschend; denn aus den bisherigen Beobachtungen schien hervorzugehen, dass der direkten Hydroxylierung nur tertiäre Wasserstoffatome fähig seien³⁾. Die normale Propylgruppe aber, welche jetzt wohl mit Sicherheit in dem gewöhnlichen Cymol angenommen werden muss, enthält ein solches tertiäres Wasserstoffatom (resp. die Gruppe —CH<) nicht.

Um diesen Widerspruch zu lösen wurde bereits in der oben citirten Abhandlung die Vermuthung ausgesprochen, es möchte bei der Behandlung der Cymolsulfosäure mit Kaliumpermanganat der Oxydation eine molekulare Umlagerung vorangegangen sein, durch welche die Propylgruppe in Isopropyl verwandelt worden sei. Solche Umlagerungen sind in der That gerade in der Cymolreihe mehrfach beobachtet worden. Speciell bildet die Oxydation des Cymols (Normalpropyltoluol) zu Cuminsäure (Isopropylbenzoësäure) beim Durchgang durch

¹⁾ Die Abfassung des Manuscriptes wurde durch persönliche Behinderung verzögert.

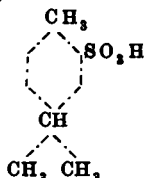
²⁾ Diese Berichte XIII, 1495.

³⁾ Eine kürzlich mitgetheilte Beobachtung von Spiegel (diese Berichte XIV, 235), aus welcher sich vielleicht ein Einwand gegen diese Regel herleiten liesse, ist inzwischen bereits von Rügheimer (ebend. 446) im Sinne der letzteren interpretirt worden.

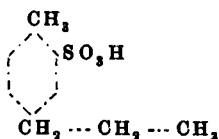
den thierischen Organismus¹⁾ eine sehr direkte Analogie zu unserer Beobachtung.

Es erschien nun aus mehrfachen Gründen von Wichtigkeit, die Berechtigung dieser Hypothese durch einen exacten Versuch zu prüfen. Eine Aussicht hierzu bot sich durch die folgende Erwägung.

Vor kurzem hat O. Jacobsen²⁾ das Isocymol — Paraisopropyltoluol — synthetisch erhalten, und daraus zwei Sulfosäuren dargestellt, von denen die eine (von J. mit I bezeichnet) in grösserer Menge auftrat und besonders durch ein gut krystallisirendes Baryumsalz, $(C_{10}H_{12}SO_2)_2Ba + H_2O$, charakterisirt wurde. Jacobsen vermuthet, dass dieser Isocymolsulfosäure die Formel



zukommt, d. h. dass in ihr die Seitenketten analog gestellt sind, wie man es jetzt wenigstens mit Wahrscheinlichkeit für die gewöhnliche Cymolsulfosäure



annehmen darf.

War die Voraussetzung Jacobsens zutreffend, so erschien es wahrscheinlich, dass seine Isocymolsulfosäure I sich zur Controlirung der oben ausgesprochenen Ansicht verwenden lassen würde, denn es war dann zu erwarten, dass sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieselbe Oxypropylsulfobenzoëssäure liefern würde, wie die Cymolsulfosäure.

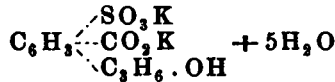
Der Versuch hat diese Erwartung vollkommen bestätigt.

Die Vergleichung des zu erhaltenden Oxydationsproduktes mit dem der Cymolsulfobenzoëssäure wurde noch besonders durch die sehr charakteristischen Eigenschaften des letzteren erleichtert. Dasselbe ist bereits früher kurz beschrieben worden. Seither haben wir es in grösserem Maassstabe dargestellt und erhielten so das Kaliumsalz in grossen, dicken rhombischen Tafeln. Dieselben sind durch die Güte des Herrn Prof. Groth in Strassburg krystallographisch bestimmt worden. Auch ihre chemische Zusammensetzung macht es nicht wahr-

¹⁾ Erst neuerdings (diese Berichte XII, 1512) wieder von O. Jacobsen bestätigt und eingehend studirt.

²⁾ Diese Berichte XII, 429.

scheinlich, dass sie etwa mit einer anderen Verbindung verwechselt werden könnten, da sie im lufttrocknen Zustande die Formel

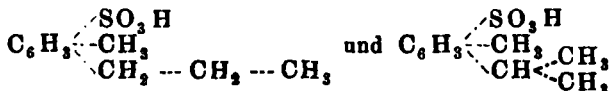


besitzen.

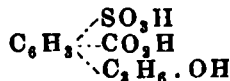
Wir haben nun das Isocymol nach der Methode von Jacobsen aus Parabromcumol, Jodmethyl und Natrium synthetisch dargestellt und fanden die Angaben seines Entdeckers durchaus bestätigt. Es wurde in die Sulfosäure und diese in das Baryumsalz übergeführt, welches ganz die von Jacobsen angegebenen Eigenschaften besass und dessen Analyse die Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ bestätigte. (Das gewöhnliche cymolsulfosaure Baryum enthält bekanntlich $3\text{H}_2\text{O}$.) Das Baryumsalz wurde in das Kaliumsalz verwandelt, und dieses ebenso wie früher das cymolsulfosaure Kalium, mit Kaliumpermanganat oxydirt.

Als Oxydationsprodukt wurden genau dieselben grossen rhombischen Tafeln erhalten wie aus dem cymolsulfosauren Kalium. Ihre Analyse ergab den gleichen Krystallwassergehalt und die gleiche Zusammensetzung des wasserfreien Salzes wie bei jenen, und an der Identität beider kann daher nicht gezweifelt werden.

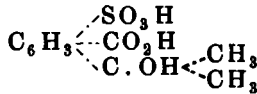
Der Versuch hat also die beiden Voraussetzungen bestätigt, auf Grund deren er angestellt wurde. Zunächst folgt aus ihm mit Gewissheit die von Jacobsen vermuthete Analogie in der Constitution seiner Isocymolsulfosäure I und der längst bekannten, wahrscheinlich dem Carvacrol entsprechenden Cymolsulfosäure. Weiter aber zeigt unsere Beobachtung, dass in der That bei der Oxydation aromatischer Verbindungen, welche die Seitenkette C_3H_7 enthalten, moleculare Umlagerungen der letzteren vorkommen können. Denn wenn zwei Körper



dasselbe Oxydationsprodukt geben, von dem mindestens behauptet werden kann, dass ihm die Formel



zukommt, so muss sicher in einem der beiden Fälle eine Umlagerung stattgefunden haben. Nach allen bisherigen Erfahrungen ist aber anzunehmen, dass die Constitution der Oxypropylsulfobenzoësäure der Formel



entspricht und hieraus folgt weiter, dass die Umlagerung bei der Oxydation der normalen Cymolsulfosäure stattfindet, nicht aber bei der der Isocymolsulfosäure.

Es liegt nun eine ziemlich beträchtliche Anzahl von Beobachtungen vor, aus denen hervorgeht, dass tertiäre Wasserstoffatome, und wie es scheint nur solche einer direkten Hydroxylierung durch Oxydation fähig sind. Der Grund für dieses besondere Verhalten des in der Gruppe $-\text{CH}<$ enthaltenen Wasserstoffatoms liegt wohl ohne Zweifel in der isolirten Stellung, welche dasselbe einnimmt. Gewiss findet die direkte Hydroxylierung von Wasserstoffatomen zunächst auch bei der Oxydation von $-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_3$ Gruppen statt. Aber in diesem Falle scheint sich der Process immer auf mehrere Wasserstoffatome gleichzeitig zu erstrecken, oder allgemein so zu verlaufen, dass mehrere Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom entstehen, welche dann nothwendig ganz oder theilweise in Form von Wasser abgespalten werden müssen. Eine solche gleichzeitige Hydroxylierung mehrerer Wasserstoffatome ist aber bei der Gruppe $-\text{CH}<$ nicht möglich, und darum eben kann hier der Fall der direkten Hydroxylierung beobachtet werden.

Bildet sich z. B. bei einem Oxydationsprocesse die Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})_2$, so muss diese in $-\text{CHO}$ übergehen, und das Resultat ist ein Aldehyd; aus der Gruppe $-\text{C}(\text{OH})_2-$ wird $-\text{CO}-$ und es entsteht ein Keton. Trifft aber die Hydroxylierung eine Methylgruppe, so scheint sie sich stets auf alle drei Wasserstoffatome zu erstrecken, und die Folge ist die Bildung einer Säure; aus $-\text{C}(\text{OH})_3$ wird $-\text{COOH}$.

Uebrigens lässt sich deutlich ein Bestreben aller mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Wasserstoffatome erkennen, sich bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln gleichzeitig zu hydroxylieren. Eine Ausnahme bildet nur die Entstehung der Aldehyde aus den primären Alkoholen, wobei die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ zunächst in $-\text{CH}(\text{OH})_2$ und dann weiter in $-\text{CHO}$ übergeht. Aber gerade diese Ausnahme bekräftigt nur die Regel, insofern ja die Aldehyde vor allem durch die ausnehmende Leichtigkeit charakterisirt sind, mit welcher sie durch weitere Oxydation in die zugehörige Säure übergehen. Ihre Entstehung aus den primären Alkoholen ist sozusagen eine unvollendete Säurebildung, und diesen Ursprung spiegelt ihr chemisches Verhalten wieder.

Dasselbe gilt auch von der Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure; denn die letztere ist ja Säure und Aldehyd zugleich.

Eine Stütze für die hier ausgesprochene Auffassung hoffen wir noch zu gewinnen, indem wir gegenwärtig damit beschäftigt sind, die Methylmandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOH$, welche wir dargestellt haben, zu oxydiren, in der Hoffnung, dabei eine Säure $C_6H_5C(OH)(OCH_3) \cdot COOH$ zu erhalten.

Chur, den 4. Mai 1881.

209. J. Plöchl: Zur Einwirkung von Blausäure auf Hydrobenzamid.

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ über die Einwirkung von Blausäure auf Hydrobenzamid habe ich die Bedingungen angegeben, unter welchen man die Phenylamidoessigsäure auf bequeme Weise darstellen kann, und zugleich versprochen, später über die Entstehungsweise und die Zusammensetzung des Reinecke-Beilstein'schen Hydrocyanbenzids zu berichten. Bevor ich dazu übergehe, habe ich noch eines anderen Einwirkungsproduktes von Blausäure auf Hydrobenzamid zu erwähnen.

Lässt man zu einer ätherischen Lösung von Hydrobenzamid unter Erwärmen auf dem Wasserbade die zur Bildung des einseitigen Nitrils erforderliche Quantität Blausäure allmählig zufließen und leitet in die abgekühlte Lösung Salzsäuregas, so fällt die salzsaure Verbindung des einseitigen Nitrils krystallinisch aus. Dieselbe ist begreiflicherweise sehr labil, da sie auf der einen Seite noch unverändertes Hydrobenzamid ist, welches mit Säuren bei Gegenwart von Wasserbestandtheilen bekanntlich in seine Componenten gespalten wird. Es tritt auch schon während des Einleitens von Salzsäure deutlich der Geruch nach Bittermandelöl auf, weil eben geringe Feuchtigkeitsmengen, die wohl schwer zu vermeiden sind, eine Zersetzung im angedeuteten Sinne ermöglichen.

Digerirt man nun diese schon mehr oder weniger angegriffene salzsaure Verbindung mit rauchender Salzsäure und kocht nach vorhergegangenem Verdünnen mit Wasser kurze Zeit, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung seideglänzende, nach beiden Enden zugespitzte Krystallnadeln aus, welche das salzsaure Salz eines eigenthümlichen Amidosäureanhydrids von der Zusammensetzung:

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2118.