

ebenso momentan in  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{ONO})$  und Salpetersäure übergeht. In beiden Fällen haben wir Belege für die leichte Verschiebbarkeit der an den Stickstoff gebundenen Sauerstoffatome vor uns. Ich stimme vollkommen mit Witt darin überein, dass Analysen nicht darüber entscheiden können, ob  $\text{N}_2\text{O}_3$  resp.  $\text{N}_2\text{O}_4$  als solche im Gaszustande existiren, oder vielmehr nur Gemenge sind, welche z. B. im Contact mit Schwefelsäure augenblicklich zerlegt werden; aber ich kann nicht umhin, diese Ansicht auch auf die von ihm beobachtete Reaction gegen Anilin auszudehnen. Wenn die Versuche nicht weiter gingen, so würde die Frage noch ganz offen sein, ob  $\text{N}_2\text{O}_3$  im Gaszustande existirt oder nicht. Ich habe aber schon längst nicht nur darauf hingewiesen, dass in einer arbeitenden Schwefelsäurekammer oder wenigstens den Austrittsgasen daraus wesentlich  $\text{N}_2\text{O}_3$  als solches anzunehmen ist, sondern habe durch eine grössere Reihe von Versuchen, welche a. a. O. ausführlich beschrieben sind, positiv nachgewiesen, dass  $\text{N}_2\text{O}_3$  als solches im Dampfzustande wirklich existiren muss, weil, wenn es nur ein Gemenge von  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  wäre, es durch Sauerstoffüberschuss vollständig in  $\text{N}_2\text{O}_4$  übergehen müsste, was aber weder bei enormem Sauerstoffüberschusse, noch bei irgend einer Temperatur zwischen  $40^\circ$  und  $153^\circ$  eintritt. Diesen, von mir allein als entscheidend hingestellten, Beweis hat Witt in seiner Mittheilung nicht einmal berührt, und da auch sonst seither keine Anfechtung desselben geschehen ist, so glaube ich es noch immer als feststehende Thatsache ansehen zu müssen, dass das Salpetrigsäureanhydrid auch im Dampfzustande existirt.

Zürich, Februar 1882.

**97. Richard Meyer und Erwin Müller: Zur Constitution der Cuminsäure.**

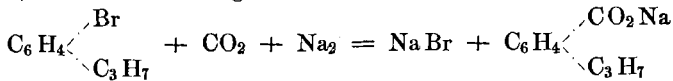
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. März.)

Während die Constitution des Cymols jetzt wohl nicht mehr bezweifelt werden kann, seitdem sowohl dieser Kohlenstoff selbst, als auch sein Isomeres in der Parareihe synthetisch dargestellt worden ist, sind über die Constitution der Cuminsäure in letzter Zeit mehrfache Zweifel geäussert worden. Ihre Verknüpfung einerseits mit dem Isopropylbenzol (Cumol), andererseits mit dem normalen *p*-Propyltoluol (Cymol) beweist, dass hier moleculare Umlagerungen im Spiele sind, und dieser Umstand liess die Frage nach der Natur der in der Cuminsäure enthaltenen Propylgruppe bisher noch nicht zu einer befriedigenden

Lösung kommen. Die Entdeckung einer isomeren Propylbenzoësäure, welche durch Oxydation des Paradipropylbenzols und des Parapropylisopropylbenzols erhalten worden ist<sup>1)</sup>, wäre vielleicht geeignet, diesen Zweifeln ein Ende zu machen, wenn nicht die, allerdings wenig wahrscheinliche Möglichkeit bliebe, auch bei der Bildung dieser Verbindung eine molekulare Umlagerung anzunehmen<sup>2)</sup>.

Die endgültige Lösung der Frage wäre wohl am besten herbeizuführen, wenn es gelänge sowohl Cuminsäure, als die isomere Parasäure womöglich auf dem gleichen Wege synthetisch zu erhalten. Wir haben uns die Bearbeitung dieses Problems zur Aufgabe gestellt, und versuchten unser Ziel mit Hilfe der Kekulé'schen Reaktion zu erreichen, also die Gleichung



zu verwirklichen. Das für die Synthese der Cuminsäure erforderliche Parabromcumol ist bekannt; ja nach den bisher vorliegenden Erfahrungen soll es sich bei der Bromirung des Cumols ausschliesslich ohne irgend wie grössere Mengen von Isomeren bilden, falls man gewisse Vorsichtsmaassregeln innehält. Insbesondere ist die gleichzeitige Bildung von Ortho- und Metabromcumol nicht beobachtet worden<sup>3)</sup>. Das Parabrompropylbenzol war dagegen erst neu darzustellen. Wir haben deshalb zuerst die Synthese der Cuminsäure in Angriff genommen und erlauben uns im folgenden kurz die Resultate unserer Versuche mitzutheilen.

Cuminsäure wurde in gewohnter Weise durch Destillation mit Kalk in Cumol verwandelt, und dieses genau nach der Vorschrift von Jacobsen bromirt. Die erhaltene Bromverbindung wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali von kleinen Mengen gleichzeitig gebildeter Additionsprodukte befreit, darauf durch Destilliren im Wasserdampfströme und Rektificiren gereinigt. Sie wurde nun mit einem grossen Ueberschuss von Benzol vermischt, Natrium in dünnen Scheiben hinzugefügt (etwa 1½ der theoretischen Menge) und dann während 48 Stunden ein Strom feuchter Kohlensäure durch die im Wasserbade erwärmte Mischung geleitet. Nach dieser Zeit hatte sich eine reichliche Menge eines festen Körpers gebildet, während das metallische

<sup>1)</sup> Paternò und Spica, diese Berichte X, 1746; H. Körner, ebendas. XI, 1866.

<sup>2)</sup> Ich habe die Gründe, welche mir gegen diese Ansicht zu sprechen scheinen, in einer grösseren an die Redaktion von Liebig's Annalen eingesandten Abhandlung gelegentlich näher erörtert. R. M.

<sup>3)</sup> Meusel, Zeitschr. f. Chem. 1867, 322; O. Jacobsen, diese Berichte XII, 430.

Natrium fast gänzlich verschwunden war. Nach Entfernung des kleinen Restes noch vorhandenen Metalles wurde die Masse mit Wasser behandelt, welches ziemlich viel kohlensaures Natrium aufnahm, ausserdem aber auch das Natriumsalz einer aromatischen Säure, welche beim Ansäuern der alkalischen Lösung als voluminöser Niederschlag ausfiel. Die Säure erwies sich als sehr schwer löslich in Wasser und zeigte ganz den Habitus der Cuminsäure. Sie wurde in das Baryumsalz übergeführt, welches in Löslichkeit und Aussehen vollkommen dem cuminsauren Baryum glich. Von letzterem wurden zwei verschiedene Krystallisationen analysirt, und genau die für cuminsaures Baryum berechnete Zahl gefunden; auch die Elementaranalyse der aus dem krystallisirten Baryumsalz abgeschiedenen Säure ergab die Zusammensetzung der Cuminsäure. Eine sichere Entscheidung, ob wir Cuminsäure oder ihr Isomer aus der Parareihe in Händen hatten, konnte indessen erst der Schmelzpunkt geben. Cuminsäure schmilzt bei 114—115°, die isomere Parapropylbenzoësäure bei 140°; der Schmelzpunkt unserer synthetischen Säure lag bei 110°. Wir zweifelten daher nicht an ihrer Identität mit Cuminsäure und schrieben die geringe Abweichung des Schmelzpunktes einer fremden Beimengung zu, welche zu geringfügig sein musste, um sich durch die Analyse zu erkennen zugeben.<sup>1)</sup> Allein alle Versuche, den Schmelzpunkt durch Reinigungsoperationen zu erhöhen, waren fruchtlos. Wir sublimirten die Säure, wir destillirten sie mit Wasserdampf, krystallisirten sie theils im freien Zustande, theils in Form von Salzen — der Schmelzpunkt blieb 110°. Besonders auffallend erschien es uns, dass die ersten und die letzten Antheile, welche bei der Destillation im Dampfstrome übergingen, ganz gleich bei 110° schmolzen, was kaum mit der Annahme einer fremden Beimengung vereinbar ist.

Wir sind für den Augenblick nicht im Stande, die Ursache anzugeben, welche den abnormen Schmelzpunkt der synthetischen Cuminsäure bedingt und wollen jetzt auch keine Vermuthungen über dieselbe aussprechen. Wir werden den Versuch sogleich in grösserem Maassstabe wiederholen, während wir gleichzeitig die Synthese der isomeren normalen Propylbenzoësäure in Gang gesetzt haben, und hoffen bald über das Ergebniss dieser Versuche berichten zu können.

---

<sup>1)</sup> Dieselbe könnte auch eine isomere Orthoverbindung sein, herrührend von einer kleinen Menge Orthobromcumol in der angewandten Bromverbindung und würde dann selbstverständlich keinen Einfluss auf die Analyse haben.