

Substanz beigemischt ist, welche ich aber ihrer geringen Menge und Leichtlöslichkeit wegen von ersterem nicht habe trennen können. Den Harnstoff führte ich in das oxalsäure Salz über, dessen Eigenschaften charakteristisch sind.

Heisse Lösungen des Acetylenharnstoffs erweisen sich gegen verdünnte Lösungen von übermangansaurem Kali sehr beständig. Haucht man aber nur etwas Ammoniak in die Lösung, so beginnt die Oxydation sofort und lässt sich zu Ende führen. Es entstehen Kohlensäure und Ammoniak.

Schiff hat bereits das Verhalten des Acetylenharnstoffs gegen Baryhydratlösung beschrieben. Ich habe dazu nur zu bemerken, dass die Menge der erzeugten Oxalsäure äusserst gering ist. Hauptsächlich werden Kohlensäure und Ammoniak erzeugt.

Der Acetylenharnstoff, welcher bei den beschriebenen Versuchen verwendet wurde, ist zum Theil nach der Methode von Schiff dargestellt worden. Auch nach dessen Verfahren scheidet sich zunächst der weisse Körper ab, aus den Mutterlaugen desselben wird der gelb gefärbte gewonnen. Doch bemerke ich, dass die gelbe Farbe des letzteren nicht so stark ausgeprägt ist, wie die des Körpers, welcher mit Blausäure erhalten wurde. Dieses hat seinen Grund wohl in der Verwendung der starken Salzsäure bei der Darstellung des Körpers, zumal ich ja gezeigt habe, dass man farblosen Acetylenharnstoff erhält, wenn man die gelb gefärbte Substanz aus siedenden Säurelösungen umkrystallisirt.

Braunschweig, 11. October 1878.

472. Richard Meyer: Ueber Hydroxylierung durch directe Oxydation.

(Eingegangen am 12. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor Kurzem zeigte ich ¹⁾, dass die Cuminsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung eine Oxypropylbenzoësäure liefert, indem ein Wasserstoffatom der Propylseitenkette durch Hydroxyl ersetzt wird. Bei der relativen Seltenheit der bisher bekannten Fälle einer solchen directen Hydroxylierung schien es mir von Interesse, die Frage näher zu studiren, welche Verbindungen dieser Reaction unterliegen können. Die bisher vorhandenen Analogien scheinen darauf hinzudeuten, dass gerade solche Wasserstoffatome durch Oxydation direct in Hydroxyl überführbar sind, welche eine isolirte Stellung am Kohlenstoff einnehmen, mit anderen Worten: durch deren Hydroxylierung eine tertiäre Ver-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1283.

bindung gebildet wird. Sollte sich dieser Schluss als allgemein richtig bewähren, so könnte die Reaction in manchen Fällen ein Mittel zur Beurtheilung von Constitutionsfragen abgeben.

Ich habe zunächst das Verhalten der beiden isomeren Buttersäuren bei der Oxydation untersucht. Nach dem Vorstehenden war die Bildung einer Oxysäure nur von der Isobuttersäure zu erwarten. Die Oxydation der normalen Buttersäure mittelst Kaliumpermanganat ist schon durch Berthelot¹⁾ ausgeführt worden, und zwar unter Bedingungen, welche den von mir bei der Cuminsäure angewandten ganz ähnlich sind. Er fand als Oxydationsprodukte eine beträchtliche Menge Kohlensäure und Oxalsäure, ferner Essigsäure, Propionsäure und eine kleine Menge Bernsteinsäure. Gleichwohl schien es mir von Wichtigkeit, einen Oxydationsversuch mit beiden Buttersäuren und zwar unter vollkommen gleichen Verhältnissen anzustellen.

Die Frage, ob unter den Oxydationsprodukten der normalen Buttersäure nicht geringe Mengen von Oxysäuren vorhanden sind, habe ich bisher noch nicht mit vollkommener Sicherheit entscheiden können; der Versuch mit Isobuttersäure dagegen gab sofort ein positives Resultat in dem erwarteten Sinne. Der Umstand, dass inzwischen W. v. Miller²⁾ einen ähnlichen Fall beobachtet hat, veranlasst mich, schon jetzt die folgende Mittheilung zu machen.

10 g Isobuttersäure wurden in 200 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1.25 gelöst und durch allmähliges Zufügen einer Lösung von 22 g übermangansaurem Kalium in 500 ccm Wasser oxydirt, während die Flüssigkeit fortwährend auf einer, dem Siedepunkt nahen Temperatur erhalten wurde. Die Operation wurde in offener Schale in etwa 5 Stunden beendet, während deren sich die Flüssigkeit durch Wasserverdunstung bedeutend concentrirt hatte. Sie wurde von den ausgeschiedenen Manganoxyden abfiltrirt und diese ausgewaschen. Nach längerem Stehen schieden sich mikroskopische Krystallwarzen aus, welche sich als Alkalisalz einer organischen Säure erwiesen; zur näheren Untersuchung war ihre Menge zu gering. Eine Probe der alkalischen Lösung wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Zinksulfatlösung versetzt. Sie schied nach längerem Stehen einen krystallinischen Niederschlag aus, welcher aus den für das oxyisobuttersaure Zink so charakteristischen mikroskopischen sechseckigen Tafeln bestand. Durch Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wurde nach Abdestilliren des letzteren eine stark saure, stechend riechende Flüssigkeit erhalten, die wohl zum grossen Theile aus unangegriffener Isobuttersäure, jedenfalls aus

¹⁾ Liebig's Annalen VI Suppl. 184.

²⁾ Diese Berichte XI, 1526.

flüchtigen Fettsäuren bestand, ausserdem aber die gebildete Oxysäure enthielt. Durch Kochen mit Wasser und Zinkcarbonat wurden die Säuren in Zinksalze übergeführt, und so mit Leichtigkeit das sehr schwer lösliche oxyisobuttersaure Zink krystallisirt erhalten (Nach den von mir gemachten Erfahrungen würde wahrscheinlich die Fällung mit Zinksulfat noch schneller zur Isolirung der Säure führen.) Letzteres wurde nun durch Salzsäure zersetzt und die Säure durch Aether aufgenommen. Beim Verdunsten desselben hinterblieb sie in den charakteristischen, concentrisch gruppirten Nadeln, die sich leicht sublimiren liessen, und im vollkommen trockenen Zustande den Schmelzpunkt der Oxyisobuttersäure zeigten; beobachtet: $78 - 79^{\circ}$. Auch die von Markownikoff¹⁾ angegebene Thatsache, dass die Säure aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und dabei den Schmelzpunkt erniedrigt konnte ich beobachten.

Zur endgültigen Bestätigung wurde noch durch Fällung des Ammoniumsalzes der Säure mit Silbernitrat das oxyisobuttersaure Silber dargestellt und dieses analysirt.

0.2017 g gaben 0.1032 g Silber, was der Formel $C_4 H_7 Ag O_3$ entspricht:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Ag | 51.18 | 51.16. |

Die Oxydation der Isobuttersäure zu Oxyisobuttersäure stellt ein genaues Analogon dar zu der Bildung des Triphenylcarbinols durch Oxydation des Triphenylmethans. In beiden Fällen wird ein tertiäres Wasserstoffatom hydroxylirt. Es reiht sich hier ferner an die Oxydation von Wasserstoffatomen aromatischer Complexe, insofern ja auch die Benzolwasserstoffatome sich in tertiärer Stellung befinden. Sie ist zwar in der Benzol- und Naphtalinreihe nur vereinzelt beobachtet, desto häufiger und leichter aber tritt sie in der Anthracenreihe ein; z. B. die Ueberführung des Alizarins in Purpurin, die Bildung von Dioxyanthrachinonen durch Schmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure mit Kali, und von Trioxyanthrachinon unter den gleichen Bedingungen aus der Disulfosäure u. s. f. Ob auch die, in aller neuester Zeit (l. c.) von W. v. Miller mitgetheilte Bildung einer Oxysäure durch Oxydation der gewöhnlichen Valeriansäure sich der vermutheten Gesetzmässigkeit unterordnet, ist aus seiner Mittheilung nicht zu entnehmen, da dieselbe keine Angaben über die Eigenschaften der erhaltenen Oxysäure enthält. Sollte auch hier eine tertiäre Hydroxylverbindung entstanden sein, so müsste sie von der Oxyvaleriansäure, welche Clark und Fittig²⁾ durch Zersetzung der Bromvaleriansäure mit Silberoxyd erhielten, und welche nach Ley und Popoff³⁾ bei der Oxydation

¹⁾ Liebig's Annalen 153, 228.

²⁾ Ibid. 139, 206.

³⁾ Ibid. 174, 66.

Isobuttersäure liefert, verschieden sein. Die normale Valeriansäure würde sich voraussichtlich nicht auf gleiche Weise in eine Oxysäure überführen lassen.

Ich bin mit Versuchen beschäftigt, die bei der Cuminsäure und Isobuttersäure beobachtete Reaction auch auf andere Verbindungen, insbesondere auf die Seitenketten von Benzolderivaten auszudehnen. Sollte sich dabei ergeben, dass dieselbe in der That nur zur Bildung tertiärer Hydroxylverbindungen führen kann, so würde die Bildung der Oxypropylbenzoësäure dafür sprechen, dass die Cuminsäure und damit auch das Cymol eine Isopropylgruppe enthält. Die nähere Discussion dieser Frage scheint mir augenblicklich noch verfrüht.

Schliesslich will ich noch eine eigenthümliche Beobachtung erwähnen, welche ich bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchung machte. Das isobuttersaure Zink gehört zu denjenigen Salzen, deren Löslichkeit mit zunehmender Temperatur bedeutend abnimmt, sodass eine kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen reichlich Krystalle ausscheidet, die sich beim Erkalten wieder lösen. Das normale Zinksalz dagegen scheint zwischen 0 und 100° ein Löslichkeitsminimum zu besitzen, während die Löslichkeit bei 100° nicht sehr stark von der bei 0° abweicht.

Chur, 10. October 1878.

473. Rich. Meyer u. Joh. Rosicki: Ueber die Oxypropylbenzoësäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 12. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die Oxypropylbenzoësäure, welche der Eine von uns kürzlich durch Oxydation der Cuminsäure erhielt¹⁾, haben wir gemeinsam näher untersucht. Was zunächst die, für die Darstellung der Oxysäure erforderliche Cuminsäure betrifft, so fanden wir, dass dieselbe sich sehr leicht und mit nahezu theoretischer Ausbeute durch Oxydation des Cuminols mittelst Kaliumpermanganat in der Kälte bereiten lässt. Dieser Weg ist der Behandlung mit Kaliumhydroxyd weit vorzuziehen, wenn man nicht etwa neben Cuminsäure auch Cuminalkohol gewinnen will, da die letztere Methode nur die Hälfte, die von uns benutzte dagegen die ganze Menge des Cuminols in Cuminsäure überführt.

6 g Cuminol werden mit 30 g Natronlauge von 1.25 sp. G. gemischt, und dann portionsweise eine Lösung von 10 g übermangansaurem Kalium in 250 ccm Wasser unter Umschütteln hinzugefügt. Nach 5stündiger Einwirkung ist fast alles entfärbt; die geringe Menge noch vorhandenen Manganates wird durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol

¹⁾ Diese Berichte XI, 1283.