Bei der optischen Untersuchung einer nach der Spaltbarkeit des Klinopinakoïds $g'(010)$ ausgeschnittenen Tafel konnte beobachtet werden, daß die eine der Bisectrix mit der Fläche des Orthopinakoïds $h'(100)$ in der Ebene der größten Symmetrie einen Winkel von 53° bildet.

Ueber Cuminsäure;

von *F. Beilstein* und *A. Kupffer*.

Von der Zersetzung des Römisch-Kümmelöls her stand uns eine ansehnliche Menge Cuminsäure zur Verfügung, und wir benutzten dieselbe, um durch ein Paar Zahlen die Natur dieser Säure, über welche nur wenige flüchtige Angaben existiren, genauer festzustellen.

1) *Darstellung der Cuminsäure.* — Nach Gerhardt *) läßt man durch ein Trichterrohr Römisch-Kümmelöl auf geschmolzenes Aetzkali tropfen, löst dann in Wasser, hebt das unangegriffene Oel (Cymol) ab und fällt mit Salpetersäure. Da aber bei dieser Operation die Glasretorten rasch zerfressen werden, so schlägt Kraut *) vor, das Kümmelöl durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali zu zerlegen. Hierbei erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung :

Es werden daher nur $\frac{2}{3}$ des angewandten Cuminols in Cuminsäure übergeführt. Wir versuchten deshalb, andere Oxydationsmittel auf Kümmelöl einwirken zu lassen. Persoz *) schlug zu diesem Zwecke vor, das Kümmelöl mit einer ver-

*) Gmelin's Handbuch 3, 143.

dünnten Chromsäuremischung zu oxydiren. Wir liefsen Chlor bei Gegenwart von Kali kalt und in der Hitze einwirken und eben so übermangansaures Kali in alkalischer und in saurer Lösung, erhielten aber kaum Spuren von Cuminsäure. Das folgende Verfahren erwies sich endlich als äufserst bequem und ergiebig.

In einen eisernen Topf, wie er zur Darstellung von Ammoniak benutzt wird, bringt man Aetzkali und nachdem man den aufgelegten Deckel durch Gypsbrei verschmiert hat, fügt man in die Oeffnung des Deckels eine Würtz'sche Siederohre. Das abgehende Seitenrohr der letzteren wird mit einem Kühler verbunden, in den senkrechten Theil der Würtz'schen Röhre fügt man aber einen Scheidetrichter, welcher eine dem angewandten Aetzkali gleiche Menge Kümmelöl enthält. Man bringt durch eine kleine Flamme das Kali zum Schmelzen und läfst das Oel langsam zutropfen. Die Zersetzung verläuft ziemlich rasch und an dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung erkennt man das Ende derselben. Man läßt erkalten, entfernt den Tropfapparat, gießt Wasser in den Topf und destillirt das unangegriffene Oel ab. Die alkalische Lösung mit einer Säure gefällt liefert schon eine ziemlich reine Säure. Bindet man sie an eine Base (Magnesia oder Kalk) und fällt die Lösung des reinen Salzes durch eine Säure, so erhält man chemisch reine Cuminsäure.

Den *Schmelzpunkt* der Cuminsäure fanden wir bei 114° (115° Gerhardt). Sie ist in kaltem Wasser außerordentlich schwer löslich, es lohnt sich daher nicht, die Waschwasser der gefällten Säure aufzuarbeiten. Die Salze der Cuminsäure unterscheiden sich von denen anderer aromatischen Säuren durch eine auffallend geringe Löslichkeit.

Das *Barytsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, wurde bereits von Gerhardt und Cahours dargestellt. Sie analysirten

aber nur das bei 110° getrocknete Salz. Perlmutterglänzende, tafelförmige Blättchen; verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure.

1. 0,5366 Grm. gaben 0,0429 H₂O und 0,2449 BaSO₄.
2. 48,8452 Grm. einer Lösung in Wasser bei 20,5° gaben 0,2300 BaSO₄.
3. 0,5469 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,0388 H₂O und 0,2540 BaSO₄.
4. 64,044 Grm. Lösung von 20,5° gaben 0,333 BaSO₄.

		Gefunden		
		1.	3.	
Ba	Berechnet 29,6	29,2	29,4	
2 H ₂ O	7,2	8,0	7,1	
		2.	4.	Mittel
100 Theile H ₂ O lösen bei 20,5°		0,945	1,047	0,996 Th. Salz (wasserfrei).

Das *Kalksalz*, (C₁₀H₁₁O₂)₂Ca + 5 H₂O, scheidet sich beim Erkalten einer wässrigen Lösung in halbkugelförmig gruppirten Krystallbüscheln von seidenglänzenden Nadeln aus. Es verwittert leicht, weshalb die Krystalle in noch etwas feuchtem Zustande analysirt wurden. Daraus erklärt sich der Ueberschufs im gefundenen Wassergehalt.

Das im Exsiccator getrocknete Salz hält 3 H₂O.

1. 0,5359 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0519 H₂O und dann noch bei 160° 0,0587 H₂O und gaben 0,1151 CaCO₃.
2. 46,8442 Grm. einer Lösung in H₂O bei 20,5° gaben 0,0993 CaCO₃.
3. 0,5637 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0614 H₂O und dann bei 160° 0,0590 H₂O und gaben 0,1156 CaCO₃.
4. 51,7634 Grm. Lösung (20,5°) gaben 0,1177 CaCO₃.

		Gefunden	
		1.	3.
5 H ₂ O	Berechnet 19,7	20,6	21,4
3 H ₂ O	12,9	12,1	11,7
Ca	10,9	10,8	10,4

	Gefunden		Mittel
	2.	4.	
100 Theile H ₂ O lösen bei 20,5°	0,782	0,839	0,810 Th. Salz (wasserfrei).

Das *Magnesiumsalz*, (C₁₀H₁₁O₂)₂Mg + 6 H₂O, bildet perlmutterglänzende, dünne, tafelförmige Blätter. Das Salz wurde zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet und hat daher vielleicht schon etwas Krystallwasser verloren.

1. 0,6060 Grm. gaben 0,1355 H₂O und 0,1515 Mg₂P₂O₇.
2. 43,490 Grm. Lösung bei 20,5° gaben 0,2297 Mg₂P₂O₇.
3. 0,5369 Grm. gaben 0,1227 H₂O und 0,1340 Mg₂P₂O₇.
4. 40,4814 Grm. Lösung bei 20,5° gaben 0,2065 Mg₂P₂O₇.

		Gefunden		
		1.	3.	
Mg	Berechnet 6,9	7,0	7,0	
6 H ₂ O	23,6	22,4	22,9	
		2.	4.	
100 Theile H ₂ O lösen bei 20,5°		0,84	0,81	Mittel 0,825 Th. Salz (wasserfrei).