

Fast noch charakteristischer ist das verschiedene Verhalten der Basen gegen salpetrige Säure: Während die Paraverbindungen, den Monaminen analog, Diazoverbindungen bilden, entstehen aus den Metakörpern bekanntlich dem Phenylenbraun analoge Farbstoffe, aus den Orthoverbindungen dagegen ungefärbte, stickstoffhaltige, beständige Verbindungen.

Auch kann nach bisherigen Erfahrungen die Bildung chrysoidinähnlicher Farbstoffe bei Einwirkung auf Diazoverbindungen als charakteristische Reaction der Metaverbindungen angesehen werden.

Biebrich a/Rh., im November 1879.

565. Richard Meyer und A. Baur: Ueber Hydroxylierung durch directe Oxydation.

(Eingegangen am 26. November.)

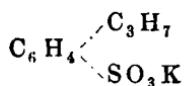
Im Verfolg seiner Untersuchungen über die directe Einführung von Hydroxyl in organische Verbindungen¹⁾ hatte der Eine von uns bereits vor einiger Zeit gefunden und gelegentlich kurz erwähnt²⁾, dass die Cumolsulfosäure, ebenso wie die Cuminsäure, durch übermangansaures Kalium sich in eine Oxsäure verwandeln lasse, während die isomere Propylbenzolsulfosäure sich abweichend verhalte. Wir haben diesen Gegenstand seither eingehender untersucht und fanden dabei die Resultate jener ersten Erfahrungen vollkommen bestätigt.

I. Normalpropylbenzol wurde nach Fittig's Angaben synthetisch dargestellt, daraus die Sulfosäure bereitet und diese in das schön krystallisirende Bariumsalz übergeführt. Durch die Analyse wurde es als wasserfrei und rein erkannt und besass auch sonst durchaus die von Fittig angegebenen Eigenschaften. — Es wurde in das Kaliumsalz verwandelt und dieses dann in gleicher Weise, wie es bei den früheren Gelegenheiten beschrieben worden ist, bei Gegenwart von Kalihydrat durch übermangansaures Kalium oxydiert. Die vom gebildeten Braunstein abfiltrirte alkalische Lösung wurde dann mit Schwefelsäure gerade neutralisiert, zur Trockne verdampft und mit kochendem, 95prozentigen Alkohol extrahirt, bis das zurückbleibende Kaliumsulfat keine organischen Substanzen mehr enthielt. Aus der alkoholischen Lösung konnte dann durch Eindampfen ein in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Salz erhalten werden, welches sich bei der Analyse als unangegriffenes propylbenzolsulfosaures Kalium erwies. Im lufttrockenen Zustande enthielt es $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1283. 1787.

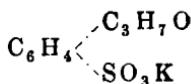
²⁾ Ebendaselbst XII, 1076.

wasser; das entwässerte Salz aber lieferte Zahlen, welche zu der Formel



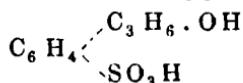
stimmten. — Als Oxydationsproduct liess sich nur Kohlensäure nachweisen, so dass die beträchtliche Menge des verwendeten Permanganates nur dazu gedient hatte, einen Theil der Substanz zu verbrennen.

II. Cumol aus Cuminsäure wurde, ebenso wie das Normalpropylbenzol, in cumolsulfossaures Barium übergeführt und dieses durch die Analyse mit dem von Fittig dargestellten Salze, $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ identifiziert. Es wurde daraus das Kaliumsalz bereitet und auch dieses der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat unterworfen. Durch eine Behandlung, welche genau der unter I. beschriebenen entsprach, wurde dann ein Salz erhalten, das in Alkohol erheblich löslicher ist als das propylbenzolsulfossaure Kalium und dessen Analyse zu der Formel



führte.

Es war also die Oxydation der Cumolsulfosäure in ganz gleicher Weise verlaufen, wie die früher beschriebene Oxydation der Cuminsäure, d. h. es war in der Isopropylseitenkette ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt, und also eine Oxypropylbenzolsulfosäure



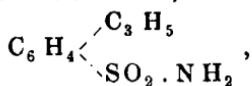
gebildet worden.

Um dieses, durch die Analyse festgestellte Ergebniss noch weiter zu bestätigen, und insbesondere um die Verschiedenheit des erhaltenen Oxydationsproductes von der Cumolsulfosäure noch sicherer zu begründen, wurden die verschiedenen, in Frage kommenden Verbindungen durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak erst in die Sulfochloride und dann in die Sulfamide übergeführt. Schon bei Ausführung der Operation gaben sich die 2, in dem Oxydationsproducte der Cumolsulfosäure enthaltenen Hydroxylgruppen durch einen relativ grösseren Verbrauch an PCl_5 zu erkennen; die Eigenschaften der erhaltenen Sulfamide mussten aber schliesslich jeden noch möglichen Zweifel beseitigen.

Normalpropylbenzolsulfamid ist ein selbst in kochendem Wasser recht schwer löslicher Körper, der daraus in fischschuppenähnlichen, glänzenden Krystallen erhalten wird. Er schmilzt bei 110° .

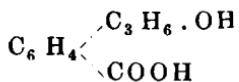
Cumolsulfamid, weniger schön als das vorige; schmilzt bei 107—108°.

Das aus dem Oxydationsproduct der Cumolsulfosäure dargestellte Amid ist schon dem Aeusseren nach mit keinem der beiden vorigen zu verwechseln; sein Schmelzpunkt liegt bei 152°. Es ist aber kein Amid der Oxypropylbenzolsulfosäure, sondern es findet bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids eine Abspaltung von Wasser statt unter Bildung einer ungesättigten Verbindung. Das erhaltene Amid ist daher Propenylbenzolsulfamid,

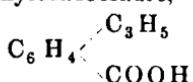


und dem entspricht ganz sein Verhalten.

Seine alkoholische Lösung entfärbt in der Kälte energisch Brom, während Cumolsulfamid sich gegen dasselbe Reagens unter gleichen Bedingungen vollkommen indifferent verbält. Das Propenylbenzolsulfamid ist noch nicht analysirt worden, weil die Menge des bisher dargestellten Körpers nicht eine genügende Reinigung gestattete. Der angegebene Schmelzpunkt kann daher vielleicht noch nicht als völlig genau betrachtet werden. Aber die Natur der Verbindung, welche aus ihrem Verhalten gegen Brom wohl ziemlich sicher hervorgeht, dürfte um so weniger einem Zweifel unterliegen, als bei früherer Gelegenheit¹⁾ eine ganz analoge Reaction beobachtet wurde: die Oxypropylbenzoësäure,



geht durch Einwirkung von Salzsäure unter Abspaltung von Wasser in die ungesättigte Propenylbenzoësäure,



über.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche sind eine neue Bestätigung der früher ausgesprochenen Vermuthung, dass nur Wasserstoffatome in tertiärer Stellung einer directen Oxydation zu Hydroxyl fähig sind: die Isopropylgruppe enthält ein solches Wasserstoffatom, die normale Propylgruppe aber nicht. Aus demselben Grunde gelang auch früher die directe Ueberführung der Cuminsäure und der Isobuttersäure in die entsprechenden Oxsäuren. Hinsichtlich des letzteren Falles kann jetzt noch nachgetragen werden, dass es vollkommen unmöglich war, unter den Oxydationsproducten der normalen Buttersäure bemerkbare Mengen einer Oxsäure zu entdecken. Da inzwischen auch von

¹⁾ R. Meyer und J. Rosicki, diese Berichte XI, 1790 und 2172.

anderer Seite¹⁾) Beobachtungen mitgetheilt worden sind, welche die vermutete Gesetzmässigkeit bestätigen, so dürfte die letztere nunmehr wohl als begründet zu betrachten sein. Nichtsdestoweniger sind wir noch mit ferneren Versuchen zu ihrer Controle beschäftigt.

Chur, 22. November 1879.

586. C. Graebe: Ueber Vorkommen von Paraleukanilin in der Fuchsinschmelze.

(Eingegangen am 25. November.)

Hr. Diehl hat vor längerer Zeit in der Fabrik von Hrn. K. Oehler in Offenbach a/M. die interessante Beobachtung gemacht, dass in dem nicht gereinigten Phosphin (Chrysanilin) in ziemlicher Menge eine farblose Base enthalten ist.

Als Material zur Darstellung des Phosphins dient bekanntlich die Mutterlauge von der Fuchsingewinnung. Dieselbe wird mit Salz und Kalk niedergeschlagen; der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und durch Ueberschuss von Salpetersäure das schwerlösliche und schön krystallisirende, salpetersaure Chrysanilin gefällt.

Aus der Mutterlauge des Chrysanilins scheidet sich nach Hrn. Diehl's Beobachtung auf einen stärkeren Zusatz von Salpetersäure ein farbloses und nicht färbendes Salz im krystallisirten Zustand aus. Die grössere Menge derselben Substanz wird aber beim Fällen des Rohphosphins mit Salz und Kalk nicht mit abgeschieden, sondern geht in die hierbei entstehende Mutterlauge über. Durch Natronlauge bildet sich aus dieser Flüssigkeit ein Niederschlag, der neben Kalk und kohlensaurem Kalk die farblose organische Base enthält.

Das mir von Hrn. Diehl zugesandte farblose, krystallisierte Salz habe ich untersucht und gefunden, dass es aus fast reinem salpetersaurem Paraleukanilin besteht. Da ich anfangs vermutete, es stünde zum Chrysanilin in näherer Beziehung, so habe ich eine grössere Menge mit salpetriger Säure und Alkohol nach demselben Verfahren behandelt, welche die HH. E. u. O. Fischer zur Umwandlung des Rosanilins in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe benutzt haben.

Das Produkt der Reaktion war reines Triphenylmethan. Eine Beimengung niedrig verschmelzender Kohlenwasserstoffe, die auf die Gegenwart von gewöhnlichem Leukanilin hingewiesen hätte, habe ich nicht beobachtet.

Die Eigenschaften des in Wasser leicht, in Salpetersäure schwer löslichen, in farblosen Blättchen krystallisirenden Salzes liess keinen Zweifel, dass es salpetersaures Paraleukanilin ist. Die abgeschiedene

¹⁾ W. v. Miller, diese Berichte XI, 1526, 2216; XII, 1544.