

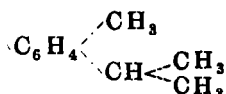
scheint schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung grösstentheils zu zerfallen, denn man „riecht“ den Zucker, wenn die wässrige Lösung des Gerbeextrakts auf dem Wasserbad verdampft wird. Ich halte es daher für eine Sache der Uebereinkunft, ob man die Eichenrindegerbsäure nach wie vor zu den Glycosiden zählen will, oder ob man als Eichenrindegerbsäure den in Wasser löslichen gerbenden Stoff ansprechen will, welcher bei Behandlung mit Säuren zu Eichenroth condensirt wird.

Worms a./Rh., 25. Oktober 1881.

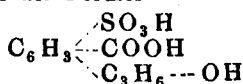
446. Richard Meyer und Heinrich Boner: Hydroxylierung durch direkte Oxydation.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Wir sind in der Lage, ein weiteres Beispiel von direkter Hydroxylierung eines tertiären Wasserstoffatoms mitzutheilen. Nachdem wir Cymol- und Isocymolsulfosäure mittelst Kaliumpermanganat oxydirt hatten,¹⁾ war es von Interesse für uns, auch das Verhalten eines oder des anderen der in neuerer Zeit dargestellten isomeren Cymole gegen Kaliumpermanganat zu untersuchen. Wir sind daher Hrn. W. Kelbe zu aufrichtigstem Danke verpflichtet, da derselbe die grosse Freundlichkeit hatte, uns eine Probe seines, aus dem Harzöl dargestellten²⁾ Metaisocymols behufs einer solchen Untersuchung zu übersenden. Die Zugehörigkeit seiner Verbindung zur Metareihe hat der Entdecker durch ihre Ueberführung in Isophthalsäure bewiesen; durch die Synthese hat er dieselbe ferner als Isopropyltoluol



charakterisirt³⁾. Das Metaisocymol bildet zwei Monosulfosäuren (von Kelbe durch α und β unterschieden). Die α -Säure giebt ein leicht krystallisirendes Baryumsalz, welches nach der Vorschrift von Kelbe dargestellt und in das Kaliumsalz verwandelt wurde. Letzteres haben wir dann in derselben Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt, wie es bei früheren Fällen beschrieben wurde. Der Verlauf und das Produkt der Oxydation entsprach vollkommen den früheren Erfahrungen. Es wurde eine Säure von der Formel



¹⁾ Diese Berichte XIII, 1496; XIV, 1135.

²⁾ Ebendasselbst XIII, 1157.

³⁾ Ziegler und Kelbe, ebendasselbst XIII, 1399.

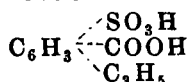
erhalten, also isomer mit der aus der Cymol- und Isocymolsulfosäure dargestellten Oxypropylsulfobenzoëssäure. Das Kaliumsalz krystallisiert aber, ganz verschieden von dem der letzteren Säure, sehr schwierig und wurde nicht im reinen Zustande erhalten. Ueberhaupt krystallisieren die Salze dieser Metaoxypropylsulfobenzoëssäure nicht sonderlich gut. Genauer untersucht wurden:

Metaoxypropylsulfobenzoëssaures Baryum, $C_{10}H_{10}SO_6Ba$ scheidet sich aus wässriger Lösung undeutlich krystallinisch und wasserfrei ab. Mikroskopische Blättchen.

Metaoxypropylsulfobenzoëssaures Blei, $C_{10}H_{10}SO_6Pb$. Gleicht ganz dem vorigen.

Das Magnesiumsalz krystallisiert nicht.

Das in die Propylgruppe eingetretene Hydroxyl gab sich auch hier dadurch zu erkennen, dass das Baryumsalz durch Abdampfen mit Salzsäure die Eigenschaft annahm, Bromwasser zu entfärben, was die Bildung einer ungesättigten Säure



anzeigt.

Wir haben ferner auch den in Aussicht gestellten Versuch gemacht, die Methylmandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOH$ in eine Oxysäure, $C_6H_5 \cdot C(OH)(OCH_3) \cdot COOH$, überzuführen, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Indessen wurden bei dieser Gelegenheit einige Beobachtungen gemacht, welche hier in Kürze folgen mögen.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung der Methylmandelsäure diente uns die Phenylchloroessigsäure, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COOH$. Diese bereiteten wir nach der vortrefflichen Methode von Spiegel ¹⁾. Wir erhielten sie durch Umkrystallisieren aus Ligroin in kleinen, aus Nadelchen bestehenden Warzen vom Schmelzpunkt 78°. Radziszewski ²⁾ giebt den Schmelzpunkt zu 75° an.

Aus der Säure wurde durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Methylester, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COOCH_3$, dargestellt, welcher gereinigt ein wasserhelles, die Augen stark reizendes Oel bildet und mit geringer Zersetzung bei 248° (corr.) siedet. Dieser Ester liefert durch Einwirkung der äquivalenten Menge Natriummethylat methylmandelsaures Methyl, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOCH_3$, aus welchem durch Verseifung die freie Säure erhalten wird.

Die Methylmandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOH$ scheidet sich aus ihren Salzen zunächst ölig ab, erstarrt aber, wenn sie

¹⁾ Diese Berichte XIV, 239.

²⁾ Diese Berichte II, 208.

rein ist, allmählich und wird aus Ligoïn in kleinen, tafelförmigen Krystallen erhalten. Schmelzpunkt $71-72^{\circ}$.

Natriumsalz, $C_9H_9O_3Na + 2H_2O$ bildet, aus Wasser krystallisiert, feine weisse Nadeln; aus verdünntem Alkohol wird es in schönen perlmutterglänzenden Blättchen von derselben Zusammensetzung erhalten.

Baryumsalz, $(C_9H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$. Kleine weisse Nadeln, die unter dem Mikroskop als lange, schmale, oft schief abgeschnittene Tafeln erscheinen.

Calciumsalz, $(C_9H_9O_3)_2Ca$, schöne Blättchen, die unter dem Mikroskop als langgezogene sechseckige Tafeln erscheinen.

Kupfersalz, $(C_9H_9O_3)_2Cu + 2H_2O$. Hellblauer Niederschlag, aus mikroskopischen, glatten Nadeln bestehend.

Silbersalz, $C_9H_9O_3Ag$. Weisser, aus kleinen Blättchen bestehender Niederschlag.

Mit Fe_2Cl_6 geben die methylmandelsauren Salze einen braunen Niederschlag; mit $Hg_2N_2O_6$ und mit Bleisalzen weisse, welche alle drei in kochendem Wasser schmelzen und sich theilweise darin auflösen. $FeSO_4$ und $HgCl_2$ geben keine Niederschläge.

Methylester, $C_9H_9(OCH_3)O_3$. Farbloses, schwach riechendes Oel. Siedepunkt 246° .

Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ gab die Methylmandelsäure nicht die erwartete Oxyssäure, sondern, ebenso wie Mandelsäure, nur Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$. Dabei muss sich Methylalkohol abgespalten haben, welcher dann offenbar durch das Oxydationsmittel verbrannt worden ist.

Wir glaubten nun unser Ziel besser erreichen zu können, wenn wir statt des Methyls die widerstandsfähigere Phenylgruppe in das Mandelsäuremolekül einführten und die so zu erhaltende Phenylmandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OC_6H_5) \cdot COOH$ oxydirten. Allein auch hier war der Erfolg derselbe: als Oxydationsprodukt konnte nur Phenylglyoxylsäure — neben kleinen Mengen von Benzaldehyd und Benzoëssäure — aufgefunden werden.

Wir stellten die Phenylmandelsäure ganz in analoger Weise wie die Methoxylverbindung dar: durch Einwirkung gleicher Moleküle von phenylchloroessigsäurem Methyl und Phenolkalium. Die Säure scheidet sich aus ihren Salzen zunächst in halbflüssiger Form ab, wird aber bald fest. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, auch in heissem nicht leicht; doch kann sie aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden. Sie bildet dann feine, büschelförmig gruppirte Nadeln, welche mehrere Millimeter lang werden können und bei 108° schmelzen.

Natriumsalz, $C_{14}H_{11}O_3Na + 3H_2O$. Krystallisiert aus Wasser in kleinen, strahlig gruppirten Nadeln.

Kupfersalz, $(C_{14}H_{11}O_3)_2Cu$. Hellgrüner, wasserfreier Niederschlag. Zersetzt sich leicht schon bei gelindem Erwärmen.

Silbersalz, $C_{14}H_{11}O_3Ag$. Weisses, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag.

Gegen Fe_2Cl_6 , $Hg_2(NO_3)_2$, $HgCl_2$ und Bleisalze verhalten sich die Salze der Phenylmandelsäure wie die der Methylmandelsäure; mit $FeSO_4$ dagegen geben sie einen weissen, gleichfalls in heissem Wasser schmelzenden Niederschlag.

Chur, 25. Oktober 1861.

447. Richard Meyer: Notiz über Darstellung und Eigenschaften des Benzylalkohols.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Joh. Rosicki auf meine Veranlassung einige gelegentliche Versuche über die Darstellung des Benzylalkohols aus Benzaldehyd angestellt. Da dieselben zu einer nicht unerheblichen Verbesserung der Methode geführt haben, so möge ihr Ergebniss hier eine Stelle finden.

Veranlassung zu diesen Versuchen war die Beobachtung, dass die Zersetzung des Benzaldehyds in Benzalkohol und Benzoësäure durch die Einwirkung von alkoholischem Kali, selbst bei längerem Stehen und Kochen am Rückflusskühler ziemlich unvollständig ist. Auch entsteht ein nicht unbeträchtlicher Verlust durch Verharzung.

Weit glatter verläuft die Umsetzung, wenn man statt der alkoholischen eine wässrige Kalilösung anwendet. Nach mehrfachen Versuchen blieb man schliesslich bei dem folgenden Verfahren stehen.

10 Theile Benzaldehyd (es wurde natürlicher verwendet) werden, am besten in einem Stöpselcylinder, mit einer Lösung von 9 Theilen Kaliumhydroxyd in 6 Theilen Wasser versetzt, bis zur bleibenden Emulsion geschüttelt und die Mischung eine Nacht sich selbst überlassen. Durch Ausscheidung von benzoësaurem Kalium findet man dann das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Man fügt nun soviel Wasser hinzu, als zur Auflösung der Krystalle erforderlich ist, wobei auch der entstandene Benzalkohol vollständig in Lösung geht. Hierauf wird die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der letztere abdestillirt und das zurückbleibende Oel, ohne zu trocknen, rectificirt. Nachdem der Rest des Aethers und etwas Wasser fortgegangen, steigt das Thermometer rasch auf den Siedepunkt des Benzylalkohols, und es geht sofort das Meiste innerhalb zwei bis drei Graden über. Ganz zuletzt steigt das Thermometer sehr hoch und im Kolben bleibt ein wenig einer harzigen, nach dem Erkalten fest werdenden Masse.