

409. L. Barth: Zur Geschichte der Dioxybenzoësäure.

[Der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 23. Mai 1778.]
(Eingegangen am 3. August.)

Durch frühere, in Gemeinschaft mit Senhofer ausgeführte Arbeiten¹⁾ war die Constitution der Dioxybenzoësäure bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt worden.

Trotzdem schien es nicht überflüssig, einen weiteren Beleg für dieselbe zu liefern, welcher aus der Bildung und dem Verhalten der äther- oder anhydridartigen Derivate des Resorcins²⁾ hergeleitet werden konnte.

Das Resorcin kann bekanntlich durch HCl, HJ etc. bei erhöhtem Druck unter Wasserverlust in zwei Körper $C_{12}H_{10}O_3$ und $C_{24}H_{18}O_5$ übergeführt werden, von denen sich der erste, in überwiegender Menge entstehende, durch eine prachtvoll grüne, der zweite durch eine blaue Fluorescenz in alkalischer Lösung auszeichnet. Beide lassen sich durch die gewöhnlichen Mittel nicht mehr in Resorcin zurückverwandeln; dies gelingt nur zum Theil durch schmelzendes Kali. Substanzen von ähnlichen Eigenschaften waren auch aus dem Produkte der Destillation von Diäthyldioxybenzoësäure mit Aetzkalk erhalten worden und es kam nur darauf an, dieselben direct mit den aus Resorcin dargestellten zu vergleichen. Zu dem Behufe wurden einerseits der schon beschriebene Resorcindiäthyläther³⁾ nochmals dargestellt, zum anderen Diäthyldioxybenzoësäure mit Kalk destillirt. Das Produkt der letzteren Reaction erwies sich in den äusseren Eigenschaften, Geruch, Siedepunkt etc. mit dem Resorcindiäthyläther im Wesentlichen identisch, nur enthielt es kleine Quantitäten eines etwas niedriger siedenden Körpers, dessen Natur nicht festgestellt werden konnte. Eine weitere Reinigung durch fractionirte Destillation schien bei der geringen Menge der zur Verfügung stehenden, kostbaren Substanz (5—6 g) nicht rathsam, zumal ja auch eine genau auf die Formel $C_{10}H_{14}O_2$ stimmende Verbrennung über die nähere Lagerung nichts ausgesagt hätte.

Beide Substanzen wurden daher mit dem 5—6fachen Volumen rauchender Salzsäure in Röhren eingeschlossen und durch einige Stunden auf 160—200° erhitzt.

Nach dem Auskühlen zeigte sich der Inhalt der verschiedenen Röhren ganz gleich. An den Wänden waren dunkle, fast schwarze, das Licht grün reflectirende, harzige Massen ausgeschieden, die salzsaurigen Flüssigkeiten waren gelb gefärbt. Beide Produkte wurden nun

1) Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Bd. LXVI, II. Abtheilung, Juli-Heft 1872; *ibid.* Bd. LXX, II. Abtheilung, Juli-Heft 1874.

2) *Ibid.* Bd. LXXVI, II. Abtheilung, Juli-Heft 1877.

3) Ich berichtete hier eine frühere Angabe über den Siedepunkt dieses Aethers. Derselbe wurde zu 251° angegeben, liegt aber bei 235—236°.

einer gleichen Behandlung mit Alkohol, Bleizucker etc. wie in der früher citirten Abhandlung angegeben, unterworfen und so in beiden Fällen absolut identische Körper erhalten, weitaus überwiegend das Harz mit der grünen Fluorescenz von der Formel $C_{12}H_{10}O_3$ ¹⁾).

In der Kalischmelze lieferten, sowohl das Produkt aus Dioxybenzoësäure, wie auch aus Resorcinäther Resorcin, das an seiner Krystallform, Löslichkeit, am Schmelzpunkt und den verschiedenen, ebenso empfindlichen als charakteristischen Reactionen erkannt wurde.

Damit ist unzweifelhaft ein weiterer Schritt der Stellungsfrage der Dioxybenzoësäure gethan. Die hierher gehörigen Beobachtungen seien noch kurz zusammengefasst.

Nach der Bildung von Isophtalsäure aus der Muttersubstanz der Dioxybenzoësäure, der Disulfobenzoësäure, muss man die Stellung der Carboxyl- zu einer Hydroxylgruppe als Metastellung bezeichnen. Auch die Bildung von Anthrachryson spricht für diese Auffassung, da sie ja ganz analog der Bildung von Anthraflavon ²⁾ aus Metaoxybenzoësäure verläuft und diese zwei Körper einander ausserordentlich ähnlich sind. Ja es scheint, dass zur Bildung hydroxylierter Anthrachinone, wenigstens durch so einfache Reaction wie directe Wasserentziehung ohne Zuhilfenahme von Phtalsäure, neben anderen Bedingungen, die Metastellung erforderlich ist.

Durch die Bildung von Metadicyanbenzol und weiterhin von Isophtalsäure aus Disulfobenzoësäure unter Abspaltung von Kohlensäure, sowie von den beschriebenen Resorcinderivaten und schliesslich von Resorcin selbst aus Dioxybenzoësäure, ist für die beiden Hydroxyle ebenfalls die Metastellung als erwiesen zu betrachten.

Man wird nach dem Gesagten der Dioxybenzoësäure wohl mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit die symmetrische

¹⁾ Es scheint, dass die Aethylgruppen Einfluss haben auf das Mengenverhältniss von $C_{12}H_{10}O_3$ und $C_{24}H_{18}O_5$.

²⁾ Ich nenne das, oder besser die Condensationsprodukte aus Oxybenzoësäure absichtlich Anthraflavon. Eine nähere Untersuchung derselben, die in meinem Laboratorium begonnen war, und die namentlich auch den in der Kalischmelze zu Anfang entstehenden Körper, dem die prachttvolle Violettfärbung derselben zuzuschreiben ist, umfassen sollte, unterblieb, als sich Herr Rosenstiehl und später die Herren Schunk und Römer mit dem Gegenstande befasst hatten. Aber wenn auch zwei, vielleicht drei isomere Substanzen darin enthalten sind, so scheint mir diese Bezeichnungswiese respective die Unterscheidung als α - und β -Anthraflavon passender als die zuletzt gebrauchte Anthraflavinsäure und Metabenzbioxanthrachinon, obzwar die erstere schon länger bekannt ist. Anthraflavinsäure scheint nicht entsprechend, da keine wahre Säure vorliegt und Metabenzbioxanthrachinon ist ein Name, der alle aus Metaoxybenzoësäure in der bekannten Weise entstandenen Condensationsprodukte umfasst. Dass in der Abhandlung: Ueber ein Condensationsprodukt aus der Oxybenzoësäure, Anthraflavinsäure mit Oxyanthrachinon identificirt wurde, hat seinen Grund in den damals noch nicht vollständig geklärten Ansichten, nach welchen die beiden Körper identisch sein sollten, während die späteren Mittheilungen Perkin's uns damals nicht bekannt waren.

Stellung 1, 3, 5 zuschreiben können. Damit im Widerspruche stände nur die Bildung von Gallussäure, bei welcher wir jedoch schon früher Umlagerungen zugegeben haben¹⁾, und die Entstehung der Dioxybenzoësäure aus Meta- und Parabromsulfobenzoësäure. Leider hat Böttinger über die letztere Reaction nicht so ausführliche Angaben gemacht, als wünschenswerth wäre. Bestätigen sich aber dieselben, so wird man ohnehin in einem Falle eine Umlagerung annehmen müssen, denn wenn aus Para- und Metabromsulfobenzoësäure identische Körper entstehen, so könnten das Produkt, bei Ausschluss derselben, nun 1, 3, 4 sein, eine Stellung die jetzt wohl allgemein der Protocatechusäure zugeschrieben wird.

Wien I, Universitäts-Laboratorium.

410. L. Barth: Ueber Thymooxycuminsäure.

[Der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 18. Juli 1878 und im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.]

(Eingegangen am 3. August.)

In einer vorläufigen Notiz²⁾ habe ich erwähnt, dass aus dem Thymol in der Kalischmelze im Wesentlichen vier Säuren gebildet werden, von denen zwei, Oxybenzoësäure und Oxyterephthalsäure schon bekannt, zwei andere aber neu sind. Ich bin jetzt in der Lage über die eine dieser neuen Verbindungen, die von mir Thymooxycuminsäure genannt wurde nähere Mittheilungen zu machen, und werde mir nur am Schlusse derselben einige Bemerkungen über die anderen Derivate, die bei dieser Reaction aus Thymol erhalten werden, erlauben.

Schmilzt man Thymol mit Kalihydrat in der Silberschale, so bildet dasselbe, als Kaliverbindung auf dem Aetzkali schwimmend, eine zunächst braun, dann schwärzlich werdende, ölige Schichte, und alsbald entwickelt sich ein penetranter, die Augen stark reizender Dampf, der übrigens den Geruch des Thymols besitzt.

Nur sehr langsam verschmilzt die obere Schichte mit der unteren, die Masse beginnt zu schäumen und nach längerer Zeit (circa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden) beginnt nochmals eine Rauch- und Gasentwicklung. In diesem Stadium muss die Schmelze fleissig gerührt werden, um ein Uebersteigen und etwaiges Verglimmen hintanzuhalten. Bald darauf entfernt man das Feuer. Hat man das Erhitzen etwas zu weit getrieben, so kommt es wohl vor, dass die Masse auch nach dem Aus-

¹⁾ Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Bd. LXX, II. Abth., Juli-Heft 1874 und Bd. LXXII, II. Abth., October-Heft 1875.

²⁾ Diese Berichte XI, 567.