

Stellung 1, 3, 5 zuschreiben können. Damit im Widerspruche stände nur die Bildung von Gallussäure, bei welcher wir jedoch schon früher Umlagerungen zugegeben haben<sup>1)</sup>, 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 Thymooycuminsäure.

[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 Notiz<sup>2)</sup> 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 Thymooycuminsäure 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-

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 567.

löschen der Flamme von selbst zu glimmen anfängt. Nur grosse Uebung lässt den richtigen Punkt erkennen, bei welchem man den Schmelzprocess zu unterbrechen hat, um einestheils möglichst viel Thymol zu oxydiren andertheils keine Verluste durch Ueberschmelzung herbeizuführen. Führt man die Operation Nachts aus, so beobachtet man leicht ein prachtvolles Phosphoresciren der schäumenden Schmelze, das bei Beginn der eigentlichen Oxydation eintritt und bis zur Unterbrechung des Versuches dauert.

Ich muss hier eines eigenthümlichen Verhaltens des Thymols Erwähnung thun. Um die obenerwähnten zu Thränen und zum Husten reizenden Dämpfe zu condensiren, habe ich den Versuch auch in starken, beschlagenen Glasretorten, die mit Kühler und Vorlage verbunden waren, ausgeführt. Es condensirte sich nur eine gewisse, wenn auch nicht bedeutende Menge von Thymol. Auch wenn man Thymol in Kalilauge löst, das entstandene Thymolkalium krystallisiren lässt und dann mit Kalihydrat verschmilzt, beobachtet man dieselben Erscheinungen.

Nach Beendigung der Schmelze löst man in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und filtrirt noch warm vom ausgeschiedenen Theer und schwefelsauren Kali.

Das Filtrat wird mit Aether mehrere Male gut ausgeschüttelt und dieser abdestillirt. Es hinterbleibt eine bräunliche, mit Krystallen durchsetzte Masse A. Diese riecht deutlich nach Essigsäure, wird mit Wasser erwärmt, um die Reste des Aethers zu verjagen, und nach Zusatz von mehr Wasser destillirt. Im Destillate finden sich ausser Essigsäure nur sehr geringe Mengen von festen aromatischen Säuren. Nach dem Erkalten des Retortenrückstandes filtrirt man die ausgeschiedenen braungefärbten, noch mit etwas Theer durchsetzten Krystalle ab.

Dieselben werden nun durch wiederholte Krystallisation aus Wasser in einen auch in der Hitze äusserst schwerlöslichen Theil (Oxyterephthalsäure) in einen im heissen Wasser ziemlich, im kalten sehr schwerlöslichen (Thymooxycuminsäure) und in einen leichtlöslichen Theil, der vorzugsweise aus durch Bleiacetat fällbare Substanzen neben etwas Oxybenzoësäure besteht, getrennt. Die Trennung ist übrigens nicht sehr scharf. Ich habe oft eine solche mit mehr weniger befriedigendem Resultate durch die Kupfer- und Bleisalze vorgenommen, ohne dieselbe besonders empfehlen zu können. In ziemlich reinem Zustande ist allerdings die Löslichkeit der vorhandenen Substanzen in heissem und kaltem Wasser sehr verschieden, sind sie aber neben einander, so löst sich eben die eine in der Lösung der andern, was die Trennung wesentlich erschwert. Nur mühsames oft wiederholtes Umkrystallisiren, theilweise unter Anwendung von Thier-

kohle <sup>1)</sup> führt zum Ziele. Nie aber sind Verluste zu vermeiden, da schwer weiter trennbare Gemische in nicht unbedeutender Menge zurückbleiben.

Die braunen, theerigen Filterrückstände werden ebenfalls mit Aether ausgezogen, dieser verdampft und das Hinterbleibende mit gespanntem Wasserdämpfen destillirt. Dabei gingen nur Spuren fester aromatischer Säuren und vornehmlich ein Oel über, das nach passender Reinigung krystallisirte und sofort an allen Eigenschaften als Thymol erkannt wurde. Der Destillationsrückstand, der braun und theerig war, wurde mit siedendem Wasser erschöpft, und diese wässrige Lösung liess bald Krystalle sich ausscheiden, die hauptsächlich aus Thymooxycuminsäure neben etwas Oxyterephthalsäure, durch Bleiacetat fällbare Substanzen und Oxybenzoësäure enthielten, also im Wesentlichen dieselben Körper wie A, die auch auf dieselbe Weise getrennt wurden.

Da ich über die Oxyterephthalsäure vorläufig keine weiteren Mittheilungen beabsichtige, weil Burkhardt sich dieselben vorbehalten hat und die durch Bleizucker fällbaren Substanzen noch nicht in befriedigender Weise zu reinigen vermochte, beschreibe ich im Nachstehenden die neue, bisher nicht bekannte Thymooxycuminsäure. — Dieselbe krystallisirt nach wiederholtem Reinigen und Umkrystallisiren mit Thierkohle in farblosen, langen, dünnen, etwas zerbrechlichen Nadeln, die manchmal auch etwas derber erscheinen und dann meist drusenförmig verwachsen sind. Sie hat kein Krystallwasser und schmilzt bei 143°. Manchmal wurde an Präparaten, die vollkommen rein waren, auch der Schmelzpunkt 141° beobachtet.

In heissem Wasser ist sie ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich. In Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol löst sie sich sehr leicht. Ihre wässrige Lösung zeigt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerthe Farbenercheinung, von Bleiacetat wird sie nicht gefällt. Kalt gesättigte Lösungen werden durch Eisenchlorid fast unmerklich getrübt, im reflectirten Lichte erscheint die gelbliche Flüssigkeit aber undurchsichtig, wie von einem weissen Niederschlage erfüllt. In solchen Lösungen erzeugt auch Bleizucker eine weisse Fällung, die aber beim Erwärmen oder Verdünnen rasch verschwindet. Sie ist einbasisch und hat die Formel  $C_{10}H_{12}O_3$ , ihre Neutralsalze aber reagieren, wie die der meisten aromatischen Oxysäuren schwach sauer. Bei den Analysen gab sie folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
C	66.65	66.71	66.65 pCt.	66.67 pCt.
H	6.76	6.68	6.78 -	6.67 -

<sup>1)</sup> Die Thierkohle, sowie auch das durch Zersetzung der Bleisalze erhaltene Schwefelblei, halten nicht unbeträchtliche Mengen der Säuren zurück, welcher Umstand besonders beachtet werden muss.

Natronsaltz, a) neutrales, erhalten durch unvollständiges Absättigen der Säuren mit kohlen saurem Natron und wiederholtes Ausschütteln mit Aether bis die letzten Spuren freier Säure ausgezogen waren. Nach dem Einengen unter der Luftpumpe krystallisirt es in grossblättrig krystallinischen Massen, manchmal in gut ausgebildeten Tafeln, die aber sehr leicht verwittern. In Wasser ist es sehr löslich.

Der Krystallwassergehalt ist wegen der leichten Verwitterbarkeit schwer zu bestimmen. Das Salz wird bei 110—115° wasserfrei.

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse <sup>1)</sup>:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NaO_3$
C	59.04 pCt.	59.41 pCt.
H	5.51 -	5.45 -
Na	11.51 -	11.38 -

Die Wasserbestimmungen ergaben 16.95 und 16.56 pCt., dies stimmt am besten mit der Formel ( $4(C_{10}H_{11}NaO_3) + 9H_2O$ ),  $H_2O$  berechnet 16.67 pCt.

b) Basisches Salz, erhalten durch Sättigen der freien Säure mit der berechneten Menge reinen Natronhydrats und Krystallisirenlassen unter der Luftpumpe. Krystallinische, zerfliessliche, sehr hygroskopische Masse; unter dem Mikroskope feine Nadeln. Die Substanz wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet und enthält dann noch  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser, das sie bei 110° verliert.

	Gefunden	Berechn. für $C_{10}H_{10}Na_2O_3$
Na	20.10 pCt.	20.54 pCt.

Barytsaltz, durch Sättigen der freien Säure mit kohlen saurem Barium. Beim Concentriren scheiden sich Häute ab, später krümeliche, krystallinische Massen, selten kleine Prismen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Zur Analyse wurde es bei 130° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet nach $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$
C	48.20 — pCt.	48.48 pCt.
H	4.91 — -	4.44 -
Ba	27.71 27.66 -	27.68 -

Cadmiumsaltz. Wie das Barytsaltz dargestellt. Kleine, farblose, unter dem Mikroskope rissig gefurchte Tafeln und Platten mit einem Molekül  $H_2O$ , das bei 115° weggeht. In Wasser leicht, auch in Aether ziemlich löslich.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}CdO_3$
C	50.95 — pCt.	51.06 pCt.
H	4.56 — -	4.68 -
Cd	23.72 23.77 -	23.83 -
	Gefunden	Berechn. für $C_{10}H_{11}CdO_3 + H_2O$
$H_2O$	7.20 7.23 pCt.	7.11 pCt.

<sup>1)</sup> Das Salz ist äusserst schwer verbrennlich, selbst mit chromsaurem Blei und im Sauerstoffstrom.

**Aethyläther.** Erhalten durch Lösen der Säure in Alkohol, Einleiten von HCl bis zur Sättigung, vorsichtiges Verdampfen des Alkohols und Fällern mit Wasser. Zunächst ölige Ausscheidung, die dann krystallinisch erstarrt. Lange, verwachsene Prismen ohne Krystallwasser. Schmelzpunkt 73 — 75°.

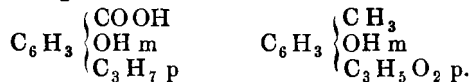
	Gefunden	Berechn. für $C_{10}H_{11}(C_2H_5)_2O_3$
C	69.19 pCt.	69.23 pCt.
H	7.53 -	7.69 -

**Bromprodukt.** Dargestellt durch Verreiben der Säure mit Brom und Verjagen des überschüssigen Broms und Bromwasserstoffs im Wasserbade. Weisse, krystallinische Masse. In verdünntem Alkohol aufgenommen, scheidet es sich zunächst ölig aus, wird aber bald krystallinisch. Die Substanz ist wasserfrei und erwies sich im Wesentlichen als zweifach gebromte Säure.

	Gefunden	Berechn. für $C_{10}H_{10}Br_2O_3$
C	36.24 pCt.	35.50 pCt.
H	2.98 -	2.96 -
Ba	46.72 -	47.34 -

Eine weitere Einwirkung von Brom lieferte auch kein einheitliches Produkt, es entwickelte sich  $CO_2$  und es trat deutlich der Geruch nach Bromphenol auf.

Was nun die Constitution der neuen Säure anlangt, so kann man bei ihrer im Vorstehenden bewiesenen Formel und ihrer Abstammung aus Thymol nur folgende zwei Fälle unterscheiden.



Es schien sehr einfach, durch die Darstellung des betreffenden Phenols, das bei Abspaltung von Kohlensäure daraus erhalten werden musste, resp. durch die Oxydationsprodukte desselben, diese Frage zu entscheiden.

War die Säure nach der ersten Formel zusammengesetzt, so sollte man ein Orthopropylphenol und daraus weiterhin Salicylsäure erhalten. Drückte aber die zweite ihre Constitution aus, so war ein Methyl-Aethylphenol zu erwarten, das bei der Oxydation Oxyterephthalsäure liefern musste. Leider ist es nicht möglich die genannte Reaction in gewünschter Weise auszuführen.

Beim Erhitzen der Thymoocyminsäure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre findet bei 200° noch keine Einwirkung statt. Erhitzt man höher bis gegen 250°, so beobachtet man ebenfalls, dass die grösste Menge der Säure noch unzersetzt ist, dass sich aber an vielen Stellen schon braunschwarze, theerige Massen ausgeschieden haben, welche ein weiteres Erhitzen als für den angedeuteten Zweck fruchtlos erscheinen lassen.

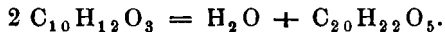
Auch das Erhitzen der Säure für sich führt nicht zum Ziele. Man beobachtet über 300° die Erscheinung des Siedens.

Langsam färbt sich die Substanz gelb und endlich destillirt ein gelbes Oel, das sehr bald krystallinisch erstarrt. Im Rückstand bleibt eine bräunliche, colophoniumartige Masse, die beim weiteren Erhitzen sich dunkel färbt, auch noch zum Theile destillirbar ist, aber sich dabei mehr und mehr zu zersetzen scheint. Auch das Auftreten von Wasser beobachtet man deutlich, wenn man mit etwas grösseren Mengen Substanz arbeitet. Das Destillat besteht grösstentheils aus unveränderter Säure. Man löst in siedendem Wasser, filtrirt von einigen gelblichen Flocken und erhält nach dem Auskühlen Thymooycuminsäure in den bekannten Formen vom Schmelzpunkte 143°. Das in Wasser Unlösliche befindet sich hauptsächlich im Rückstande. Man kocht nochmals mit Wasser aus, um Spuren von Thymooycuminsäure zu entfernen und löst dann in Kalilauge. Die Substanz löst sich leicht. Die Flüssigkeit ist mehr oder weniger roth gefärbt. Nach längerem Kochen säuert man mit Schwefelsäure an, wobei geringe Trübung eintritt, schüttelt mit Aether, verdampft denselben und nimmt den Rückstand in siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle auf. Nach dem Erkalten scheiden sich sehr bald Krystalle mit allen Eigenschaften der Thymooycuminsäure ab. Schmelzpunkt 143°. Die in Wasser unlösliche, in Kali lösliche Substanz ist demgemäss als ein Anhydrid zu betrachten, vielleicht mit Spuren eines Condensationsproduktes. In Alkohol ist das Anhydrid leicht löslich, wird aber daraus ebenfalls nur in amorphem Zustande erhalten.

Bei 150° getrocknet und analysirt gab es

	Gefunden	Berechn. für $C_{20}H_{22}O_5$
C	70.07 pCt.	70.18 pCt.
H	6.08 -	6.43 -

Die Substanz hat sich demgemäss nach der Gleichung gebildet



Es blieb noch der Versuch übrig durch Erhitzen mit Aetzkalk, Kohlensäure abzuspalten, um zum betreffenden Phenol zu gelangen. Leider gab auch dieser Versuch nicht das erwartete Resultat. Führt man denselben in der gewöhnlichen Weise aus, so erhält man ein Destillat, das nach Phenol aber zugleich auch etwas aromatisch riecht und sich in Kalilauge nur zum Theile löst. Durch aufeinander folgendes Ausschütteln der kalischen und dann der wieder angesäuerten Lösung erhält man zwei verschiedene Substanzen, von denen die erste einen anisolartigen, etwas scharfen Geruch besass und circa bei 200 bis 205° siedete, während die zweite phenolartig roch und zwischen 180—190° überging.

Analysen und Dampfdichten beider Körper deuten auf Gemenge.

Der erste gab Zahlen die auf die Formel  $C_8H_{10}O$  und  $C_9H_{12}O$  deuten, dem entsprechend auch die Dichten 4.45 und 4.47 gefunden wurden (berechnet für  $C_8H_{10}O$ ,  $D = 4.22$ , für  $C_9H_{12}O$ ,  $D = 4.71$ ).

Der zweite scheint Phenol und vielleicht Kresol zu enthalten, wofür ebenfalls die Analysen und Dampfdichte (gefunden  $D = 3.38$ , für Phenol  $D = 3.25$ , für Kresol  $D = 3.74$ ) sprechen. Derselbe gab in viel Wasser gelöst eine bläuliche, schnell verblassende Eisenreaction und mit überschüssigem Bromwasser einen krystallinischen Niederschlag, der aus zwei Körpern bestand, von denen der eine nach dem Umkrystallisiren nach Krystallform, Geruch und Schmelzpunkt als Tribromphenol erkannt wurde.

Das anisolartige Produkt lässt sich, wenn auch nur theilweise und sehr schwierig durch Einschliessen mit Jodwasserstoff bei  $180^{\circ}$  in einen phenolartigen Körper überführen, der mit Bromwasser dieselben Derivate lieferte, wie das oben genannte Phenol.

Die Bildung von ätherartigen Abkömmlingen des Phenols (oder Kresols) lässt sich wohl nur dadurch erklären, dass beim Erhitzen der Säure mit Aetzkalk, Propylen oder vielleicht Aethylen abgespalten wird, das sich im *statu nascendi* mit dem zugleich entstehenden Phenol vereinigt, eine Reaction, die nach der Mittheilung von Kastropf (Diese Berichte X, 1685) sehr wohl eintreten kann.

Die Bildung aller dieser Körper aber giebt, da das erwartete Propyl- oder Methyläthyphenol nicht entstand, wohl kaum einen Aufschluss darüber, welche der beiden oben angeführten Formeln der Thymooxycuminsäure zuzusprechen sei.

Die Entstehung eines Anhydrids  $C_{20}H_{22}O_5$  und der Mangel einer farbigen (blauen oder rothen) Eisenreaction, welche mehr oder weniger alle Säuren zeigen, die das Hydroxyl der carboxylirten Seitenkette benachbart enthalten, worauf auch Tiemann und Schotten (Diese Berichte XI, 782) aufmerksam gemacht haben, scheinen mir jedoch für die erstgenannte Formel zu sprechen.

Thymooxycuminsäure lässt sich, wenn auch etwas schwierig, durch schmelzendes Kali weiter oxydiren. Man erhält eine gewisse Menge Oxyterephthalsäure, aber stets auch eine durch Bleizucker leicht fällbare, in Wasser leicht lösliche Säure mit rother Eisenreaction.

Die Oxybenzoësäure habe ich aus den ersten Mutterlaugen, aus welchen Oxyterephthalsäure und Thymooxycuminsäure auskrystallisirt waren, nach Entfernung der durch Bleiacetat fällbaren Substanzen dargestellt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren u. s. w. gereinigt und sie an ihren bekannten Eigenschaften, Schmelzpunkte, sowie durch die Analyse sicher als solche erkannt.

Ihre Bildung lässt sich dadurch erklären, dass in der Kalischmelze von einem Theile des Thymols Propylen abgespalten und zugleich das Methyl oxydirt wird.

Sie kann aber auch aus der schon gebildeten Oxyterephthalsäure entstehen, welche beim längeren starken Erhitzen mit  $\text{KHO}$  wenigstens zum Theile in Oxybenzoësäure übergeht, wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe.

In dem durch Bleizucker entstehenden Niederschlage sind mindestens zwei Körper enthalten, die ich bisher noch nicht vollständig trennen konnte, weshalb ich auch über die in meiner vorläufigen Notiz Thymolsäure genannte Verbindung, deren Formel ich damals mit Vorbehalt gab, noch nichts Genaueres mittheilen kann. Die Untersuchung darüber setze ich fort. — Die Oxytoluylsäure, welche Jacobsen aus Thymol erhalten hat, habe ich nie, wenigstens nicht in deutlich nachweisbarer Menge erhalten können. Oft habe ich den ursprünglichen Aetherauszug der angesäuerten Schmelze, ebenso wie die aus dem Bleiniederschlage erhaltenen Substanzen, die ja die Oxytoluylsäure enthalten mussten mit gespannten Wasserdämpfen destillirt, aber nie mehr als Spuren fester Säuren im Destillate erhalten, die mit Eisenschlorid allerdings eine rothe Farbenreaction, aber sonst keine für die betreffende Oxytoluylsäure charakteristischen Eigenschaften zeigte. Ich bemerke noch, dass ich mindestens 3000 g Thymol in verschiedenen Partien verarbeitet und jedes Mal die oben beschriebene Oxycuminsäure, sowie auch die anderen Säuren erhalten habe. Die Ausbeute betrug circa 20 pCt. an krystallisirten Rohprodukten und ebensoviel wurde an Thymol aus den Filtrerrückständen zurück gewonnen.

Wien, I. Universitäts-Laboratorium.

#### 411. G. Goldschmidt: Ueber Idrialin.

Vorläufige Mittheilung.

[Der kaiserl. Academie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 18. Juli 1878.]  
(Eingegangen am 3. August.)

Schon vor längerer Zeit habe ich mit kleinen Proben des im Quecksilbererz von Idria vorkommenden Idrialits Versuche unternommen, die dahin gerichtet waren, womöglich die Natur der diesem Minerale zu Grunde liegenden organischen Verbindung aufzuklären. Vor kurzem bin ich nun in den Besitz so grosser Mengen dieses kostbaren Körpers gelangt, dass ich wohl hoffen darf, das angestellte Ziel zu erreichen. Die bisher erzielten Resultate weisen darauf hin, dass das Idrialin bezüglich seiner chemischen Constitution unter den unter-