

569. Richard Meyer und Joh. Rosicki: Ueber Derivate der Oxypropylbenzoësäure.

(Eingegangen am 2. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Fortsetzung unserer Arbeit¹⁾ haben wir auf verschiedene Weise versucht, den Methyläther der Oxypropylbenzoësäure darzustellen, fanden aber, dass bei allen angewandten Reactionen Abspaltung von Wasser und Bildung des Propenylbenzoësäureäthers stattfindet. Schon früher erhielten wir diesen durch Behandlung der Oxyssäure mit Salzsäuregas in methylalkoholischer Lösung. Erhitzt man die Säure lange Zeit mit Methylalkohol auf 130—150⁰, so bleibt der grösste Theil unangegriffen, und es bildet sich eine geringe Menge Propenylbenzoësäuremethyläther. Es wurde dann das Silbersalz der Oxyssäure mit einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl am Rückflusskühler erhitzt. Die Aetherification ging sehr rasch vor sich, aber auch hier hatte sich fast ausschliesslich der Methyläther der ungesättigten Säure gebildet. Doch gelang es, durch Destillation mit Wasserdampf aus diesem eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Flüssigkeit abzuscheiden, welche nach dem Verseifen eine Säure vom Schmelzpunkte der Oxypropylbenzoësäure (155⁰) lieferte. Zur Analyse und zur Bestimmung des Siedepunktes war ihre Menge zu gering.

Es wurde ferner, um ein Acetylderivat der Oxypropylbenzoësäure zu erhalten, die Einwirkung von Chloracetyl und von Essigsäureanhydrid versucht. Beide Reagentien aber wirken nur wasserentziehend, und es entsteht wiederum Propenylbenzoësäure.

Von Interesse schien es, der Oxyssäure Kohlensäure zu entziehen, um womöglich zu einem aromatischen Alkohol $C_6H_5.C_3H_6.OH$ zu gelangen. Salzsäure konnte nach den früher gemachten Erfahrungen zu diesem Zwecke nicht verwendet werden. Die Säure wurde deshalb in das Calciumsalz verwandelt und dieses mit überschüssigem Kalk in einer ter Meer'schen Retorte der Destillation unterworfen. Dabei wurde ein braunes Oel und eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz erhalten. Doch war auch die Ausbeute an flüssigem Destillat bei Anwendung von 25 g Oxyssäure nur eine schlechte. — Es zeigte sich bald, dass der erwartete Alkohol nicht entstanden war. Das Oel bestand aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen, welche Brom kräftig entfärbten, und deren Hauptmenge zwischen 140—150⁰ destillirte. Leider gelang es nicht, aus der geringen Menge einen reinen Körper zu isoliren, doch darf wohl als sicher angenommen werden, dass ein Propenyl- oder Allylbenzol entstanden war, dessen Siedepunkt innerhalb der angegebenen Grenzen liegt, und welches

¹⁾ Diese Berichte XI, 1790.

demnach wahrscheinlich von den beiden bekannten Allylbenzolen verschieden ist. — Die kleine Menge des krystallinischen Körpers konnte gereinigt und näher untersucht werden. Der Schmelzpunkt ist 205° , und alle sonstigen Eigenschaften sowie die Analyse zeigten, dass derselbe Paradiphenylbenzol ist. Mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung oxydirt, gab er Paradiphenylcarbonsäure, welche durch den Schmelzpunkt $216\text{—}217^{\circ}$ identificirt werden konnte.

Von besonderem Interesse schienen uns die Produkte, welche bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Oxysäure entstehen. Schon früher haben wir mitgetheilt, dass die letztere durch verdünnte Salzsäure unter Abspaltung von Wasser in die ungesättigte Propenylbenzoësäure übergeführt wird. Von dieser Säure haben wir noch die folgenden Salze dargestellt: Das Kupfersalz $(C_{10}H_9O_2)_2Cu + 7H_2O$; das Bariumsalz, weisse, glänzende Blättchen von der Formel $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + H_2O$; das Ammoniumsalz, durchsichtige, wasserfreie Tafeln von der Formel $C_{10}H_9NH_4 \cdot O_2$.

Kocht man die Oxysäure oder auch die Propenylbenzoësäure längere Zeit mit concentrirter Salzsäure im offenen Gefässe, so bildet sich eine neue Säure, welche in Wasser und Alkohol noch viel schwerer löslich ist als die Propenylbenzoësäure, und deren Schmelzpunkt unscharf bei $255\text{—}260^{\circ}$ liegt, also 100° höher als der der Propenylbenzoësäure (160°). Die Analyse ergab, dass die so erhaltene Säure mit der letzteren isomer ist. Auch ihr Silbersalz zeigte die Zusammensetzung des propenylbenzoësauren Silbers, $C_{10}H_9AgO_2$, und das Bariumsalz, welches sich im Aeusseren sehr bedeutend von dem der isomeren Säure unterscheidet, besitzt auffallenderweise auch den gleichen Krystallwassergehalt wie dieses, also die Formel $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + H_2O$. — Die neue Säure entfärbt nicht oder doch nur sehr langsam Brom; Natriumamalgam und Wasser, welches die Propenylbenzoësäure in Cuminsäure überführt, lässt sie unverändert.

Die Bildung zweier isomerer Säuren aus der Oxypropylbenzoësäure durch Einwirkung von Salzsäure und unter Abspaltung von Wasser ist mit der Ueberführung der Tropasäure in die beiden Isomeren Atropasäure und Isatropasäure unter dem Einfluss desselben Reagens zu vergleichen. Auch die Eigenschaften der so erhaltenen Säuren zeigen mit jenen längst bekannten eine auffallende Analogie. Propenylbenzoësäure und Atropasäure sind beide ungesättigt; ihr Schmelzpunkt weicht nicht sehr bedeutend von dem der Oxysäure ab, aus welcher sie sich bilden; die neue Säure zeigt, wie die Isatropasäure, nicht deutlich ungesättigte Eigenschaften, und die Schmelzpunkte beider liegen etwa 100° höher als die ihrer Isomeren. Selbst in der Löslichkeit unterscheiden sich unsere beiden Säuren ähnlich von einander, wie die Atropa- und Isatropasäure.

Die Constitution der Propenylbenzoësäure dürfte nach den mitgetheilten Untersuchungen hinreichend festgestellt sein. Die neue Säure wird höchst wahrscheinlich mit der letzteren polymer sein. Es ist zu hoffen, dass die Darstellung eines Esters und die Bestimmung der Dampfdichte des letzteren diese Frage bestimmt entscheiden wird. Auch auf die Ursache, welche der Isomerie der Atropasäure und der Isatropasäure zu Grunde liegt, wird hierdurch voraussichtlich Licht geworfen werden.

Chur, 29. November 1878.

570. W. Kelbe: Ueber einen aus dem Harzöl durch Erhitzen desselben mit Schwefel entstehenden Kohlenwasserstoff.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Carlsruhe.]
(Eingegangen am 30. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Erhitzt man die hochsiedenden Produkte der trockenen Destillation des Colophoniums, das sog. Harzöl, mit Schwefel auf etwa 200° C., so entwickeln sich grosse Mengen von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd. Steigert man, nachdem die Gasentwicklung vorüber ist, die Temperatur bis zum Sieden des Rückstandes, so geht bald ein in der Vorlage krystallinisch erstarrender Körper über. Derselbe wird durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, und stellt dann eine in schönen, weissen, perlmutterglänzenden Blättern krystallisirende Substanz dar, die bei 94—95° C. schmilzt.

Es scheint, dass alle Terpene die obige Reaction gemeinsam haben. Wenigstens entwickeln z. B. Pfeffermünz- und Terpentινόl mit Schwefel erhitzt, ebenfalls Schwefelwasserstoff, indem sich sehr hoch siedende, aber nicht krystallisirende Verbindungen bilden. Der Geruch des Pfeffermünz- resp. des Terpentινόls verschwindet dabei mehr und mehr.

Die obige Verbindung erhält man auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Harzöl unter Bildung von Phosphoroxychlorid. Es scheint danach, dass sich dieselbe durch Wasserentziehung unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlenstoff bildet. Sie lässt sich nicht unzersetzt destilliren, sondern giebt bei der Destillation einen Kohlenwasserstoff, der bei 86° C. schmilzt.

Die Elementaranalyse des Letzteren ergab:

C	91.5	und	91.6	pCt.
H	8.5	-	8.2	-
	100.0		99.8	pCt.

Derselbe löst sich ebenfalls leicht in Aether und Alkohol und lässt sich aus Letzterem gut umkrystallisiren. Er krystallisirt in Nadeln.