

steinsäureesters ertheilt, ist nämlich viel intensiver als die blaugrüne, welche der Dioxyterephthalsäureester liefert. Die asymmetrischen Krystalle, welche aus einer gemischten Lösung von 10 Theilen Dioxyterephthalsäureester und 1 Theil Succinylobernsteinsäureester anschliessen, liefern eine violette Färbung, ja noch bei dem Verhältniss von 100 Theilen des ersten Körpers auf 1 Theil des letzteren ist ein Stich ins Violette in der durch Eisenchlorid grün gefärbten Lösung der Mischkrystalle zu erkennen. Die aus dem Reactionsproduct erhaltene Krystallisation war ihrem Erscheinen nach eine einheitliche, die Färbung der alkoholischen Lösung desselben mit Eisenchlorid war blaugrün und vollkommen mit der ursprünglichen Substanz übereinstimmend.

Im Hinblick auf diesen Versuch müssen die oben erwähnten Ergebnisse der früher gemachten Erfahrungen mit aller Entschiedenheit aufrecht erhalten werden.

Der Dioxyterephthalsäureester wird, entgegen der Angabe Baeyer's, durch Kochen mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung unter den oben erwähnten Bedingungen auch nicht spurweise in den Succinylobernsteinsäureester übergeführt.

Würzburg, den 12. März 1886.

147. Bernhard Heymann und Wilhelm Koenigs: Ueber die Oxydation von Homologen der Phenole.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 18. März: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Die directe Ueberführung von Homologen der Phenole in die entsprechenden Oxycarbonsäuren gelingt bekanntlich nicht mittelst der sonst üblichen Oxydationsmittel, sondern nur durch schmelzendes Kali. Auf einem Umwege gelangt man zu demselben Ziele, indem man die Phenole in ihre Alkyläther verwandelt, diese oxydirt und dann aus den so gebildeten Säuren die Alkylgruppe durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren wieder abspaltet.

Die ungenügenden Resultate, welche diese beiden Methoden beim Apocinchen¹⁾ ergaben, veranlassten uns, nach einem anderen Ver-

¹⁾ Comstock und Koenigs, diese Berichte XVIII, 2379.

fahren zu suchen, welches bessere Ausbeuten versprach und gleichzeitig die bei der Kalischmelze so leicht stattfindenden Umlagerungen ausschloss.

Die meisten Chancen schienen in dieser Hinsicht die sauren Aether zu bieten, welche die Phenole mit mehrbasischen anorganischen Säuren, wie Phosphorsäure und Schwefelsäure bilden. Ganz besonders geeignet für den in Rede stehenden Zweck mussten die Kaliumsalze der Phenolschwefelsäuren erscheinen, deren Kenntniss wir den schönen Untersuchungen von Baumann verdanken. Diese Salze lassen sich mit grösster Leichtigkeit gewinnen durch Eintragen von pyroschwefelsaurem Kalium in die auf 60—70° erwärmte concentrirte Lösung des betreffenden Phenols in der äquivalenten Menge Kalilauge. Sie zeigen eine bemerkenswerthe Beständigkeit in wässriger und alkalischer Lösung, in welcher sie selbst beim Kochen kaum gespalten werden, während sie bei Zusatz von Mineralsäuren, namentlich beim Erwärmen, rasch verseift werden. Durchaus ähnlich verhalten sich die Kaliumsalze der sauren Schwefelsäureäther der Phenolcarbonsäuren z. B. $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OSO}_3K \\ \text{C O}_2 K \end{matrix}$. Damit schien uns nun ein sehr bequemer

Weg angedeutet, um von den Homologen der Phenole zu den entsprechenden Oxycarbonsäuren zu gelangen. Wir haben zunächst das Verhalten des *p*- und *o*-kresolschwefelsauren Kaliums gegen alkalische Permanganatlösung untersucht und gefunden, dass die genannten Verbindungen sich auf diese Weise mit der grössten Leichtigkeit und nahezu quantitativ in die *p*- resp. *o*-Oxybenzoësäure überführen lassen.

Zur Oxydation von *p*-Kresol verfahren wir folgendermassen: Das nach der Angabe von Baumann (diese Berichte XI, 1911) dargestellte kresolschwefelsaure Kalium wurde mit dem gleichen Gewicht Aetzkali in wenig Wasser gelöst, und zu dieser Lösung dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade und häufigem Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge einer 4 procentigen Permanganatlösung allmählich durch einen Tropftrichter zugefügt. Der Inhalt des Kolbens wurde heiss filtrirt, nachdem das unveränderte Permanganat mit Alkohol reducirt worden war. Die klare Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich bereits ein Theil der gebildeten Säure in langen Nadeln aus. Der Rest wurde mit Aether extrahirt, und nach dem Verdunsten des Aethers die Säure aus Wasser umkrystallisirt. Die Oxydation ging ganz glatt vor sich, und wir erhielten die nahezu theoretische Ausbeute an *p*-Oxybenzoësäure. Das erhaltene Product schmolz genau bei 210°, dem Schmelzpunkte der *p*-Oxybenzoësäure. Die nochmals aus Wasser umkrystallisirte und bei 110° getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Gefunden	Berechnet
C	60.50	60.87 pCt.
H	4.36	4.35 »

Ebenso glatt erfolgte die unter denselben Bedingungen angestellte Oxydation des *o*-kresolschwefelsauren Kaliüms zu Salicylsäure. Beim Erkalten der von Braunstein getrennten und dann mit Salzsäure erwärmten Lösung schied sich der grösste Theil des Oxydationsproductes in nadelförmigen Krystallen aus, welche in ihrem Habitus, in der Art ihrer Gruppierung und des Sublimirens, im Schmelzpunkt (156°), der sehr empfindlichen Reaction mit Eisenchlorid, der Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, der leichten Löslichkeit in Chloroform unverkennbare Uebereinstimmung mit der Salicylsäure zeigten.

Nach Versuchen von Baumann und Preusse (Zeitschrift für physiol. Chemie V, 57—66) erfahren die drei Kresole im thierischen Organismus keine gleichartige Oxydation. Während die *p*-Verbindung in die *p*-Oxybenzoësäure übergeführt wird, wird das *o*-Kresol zum Theil zu Hydrotoluchinon oxydirt, zum anderen Theil verlässt es den Körper als *o*-Kresolschwefelsäure. Das *m*-Kresol wird als Aetherschwefelsäure ausgeschieden, ohne oxydirt zu werden. Ueber Oxydationsversuche der isomeren kresolschwefelsauren, sowie anderer phenolschwefelsauren Salze ausserhalb des Organismus lagen unseres Wissens bisher keine Angaben vor.

Wir möchten uns schliesslich weitere Versuche vorbehalten, um die allgemeinere Anwendbarkeit des von uns beim *o*- und *p*-Kresol angewandten Oxydationsverfahrens zu prüfen.

148. J. Block und B. Tollens: Ueber die Methyl-Hydroxy-Glutarsäure und die ihr entsprechende Lactonsäure.

(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die Arbeit von K. Kreckeler und dem Einen von uns, über welche vor einiger Zeit vorläufig berichtet wurde¹⁾, ist von uns fortgesetzt worden, und wir möchten uns erlauben, einige der nun erhaltenen Resultate kurz anzudeuten, um sie s. Z. in ausführlicher Abhandlung niederzulegen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2019.