

694. **Bernhard Heymann und Wilhelm Königs: Ueber die Oxydation von Homologen der Phenole. II.**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. December.)

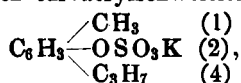
In unserer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> wiesen wir darauf hin, dass sich zur Ueberführung homologer Phenole in die entsprechenden Phenolcarbonsäuren die Oxydation ihrer sauren Schwefelsäure- und Phosphorsäureäther mittelst alkalischer Permanganatlösung in vielen Fällen empfehlen dürfte. Diese Vermuthung gründete sich einerseits auf die grosse Beständigkeit der Schwefelsäure- und Phosphorsäureäther der Phenole, sowie der Phenolcarbonsäuren in alkalischer Lösung, andererseits auf die meist leichte Verseifbarkeit dieser Verbindungen durch Mineralsäuren. In der That liessen sich so das *o*- und *p*-kresylschwefelsaure Kalium sehr leicht in Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure überführen.

Wir haben nun geprüft, ob dieses Verfahren einer allgemeineren Anwendung fähig ist.

Aus dem thymylschwefelsauren Kalium,  $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ OSO_3K & (3) \\ CH_2CH_2CH_3 & (4) \end{cases}$

erhielten wir die Thymooxycuminsäure,  $C_6H_3 \begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (3) \\ CH & \begin{cases} CH_3 & (4) \\ CH_3 & (4) \end{cases} \end{cases}$ , welche

Barth<sup>2)</sup> neben drei anderen Säuren zuerst durch Schmelzen von Thymol mit Kali gewonnen hat. Die Oxydation des mit dem erstgenannten Salze isomeren carvacrylschwefelsauren Kaliums,



führte zu einer neuen Säure,  $C_6H_3 \begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (2) \\ C(OH) & \begin{cases} CH_3 & (4) \\ CH_3 & (4) \end{cases} \end{cases}$ , welche wir

als Oxyisopropylsalicylsäure bezeichnen wollen. Dieselbe spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure Wasser ab und geht je nach den Versuchs-

bedingungen über in Propenylsalicylsäure,  $C_6H_3 \begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (2) \\ C & \begin{cases} CH_3 & (4) \\ =CH_2 & (4) \end{cases} \end{cases}$

eine damit isomere, wahrscheinlich polymere Verbindung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 704.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1571.

Die Oxydation der sauren Phosphorsäureäther verläuft nach unseren bisherigen Erfahrungen genau in demselben Sinne, wie die der entsprechenden Schwefelsäureäther. Das erstere Verfahren hat vor dem letzteren den Vorzug, dass sich die sauren Phosphorsäureäther leichter und in weit besserer Ausbeute darstellen lassen, als die Schwefelsäureverbindungen, und dass ferner die Kaliumsalze der Phosphorsäureäther der Phenole und der bei der Oxydation gebildeten Phenolcarbonsäuren noch beständiger sind, als die entsprechenden Schwefelsäureverbindungen. Diese Beständigkeit kann sogar unbequem werden, wie wir bei der Thymylphosphorsäure zu beobachten Gelegenheit hatten, indem sich die Phosphorsäureverbindung des Oxydationsproductes, der Thymooycuminsäure, weit schwieriger verseifen lässt, als der entsprechende Schwefelsäureäther. In den beiden anderen Fällen, die wir bisher untersucht haben, bei der Oxydation des *o*-kresyl- und des carvacrylphosphorsauren Kaliums, bot die Verseifung der Oxydationsproducte nicht die geringste Schwierigkeit. Wir erhielten vorzügliche Ausbeute an Salicylsäure und der schon erwähnten Oxyisopropylsalicylsäure.

Die Darstellung der Kaliumsalze der sauren Schwefelsäureäther geschah nach der von Baumann angegebenen Methode<sup>1)</sup> durch Eintragen von pyroschwefelsaurem Kalium in die auf 60—70° erwärmte Lösung des betreffenden Phenols in der äquivalenten Menge Aetzkali, das mit wenig Wasser versetzt wurde. Für das pyroschwefelsaure Kalium sind unseres Wissens keine charakteristischen Reactionen bekannt, welche gestatten, dasselbe von dem sauren schwefelsauren Kalium ebenso leicht zu unterscheiden, wie dies bei den Salzen der Ortho-, Meta- und Pyrophosphorsäure der Fall ist. Zur Prüfung des Pyrosulfates bedienten wir uns des *p*-Kresols. Man kann so nach dem Baumann'schen Verfahren aus 1—2 g *p*-Kresol innerhalb einiger Minuten im Reagirrohr etwas von dem verhältnissmässig beständigen und in kaltem, 50procentigen Alkohol schwer löslichen *p*-kresylschwefelsauren Kalium darstellen und isoliren, falls das Pyrosulfat brauchbar ist.

Zur Darstellung der sauren Phosphorsäureäther erhitzen wir 1 Molekül des betreffenden Phenols mit etwas mehr als 1 Molekül Phosphoroxchlorid unter Anwendung des Rückflusskühlers, bis kaum noch Salzsäureentwicklung bemerkbar war. Die erst rothbraun gefärbte Flüssigkeit war alsdann meist wasserhell geworden. Nach dem Erkalten wurde sie unter sorgfältigem Abkühlen allmählich mit Wasser versetzt, um unverändertes Phosphoroxchlorid zu zersetzen, und dann mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung des zunächst entstandenen Phenolphosphoroxchlorides,  $R'OPOCl_2$ , wird nach dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1907.

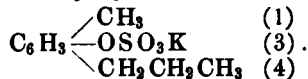
Waschen mit etwas Wasser mit einer Lösung von kohlenurem Kalium einige Zeit in Berührung gelassen und durchgeschüttelt, bis die Kohlenureentwicklung aufgehört hat.

Beim Einengen der vom Aether getrennten alkalischen Lösung krystallisirt das Kaliumsalz der betreffenden Monophenylphosphorsäure aus, das durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol leicht rein zu erhalten ist. Bei diesem Verfahren umgeht man also die sonst übliche fractionirte Destillation des Reactionsproductes von Phosphoroxychlorid und Phenol, welche häufig im Vacuum ausgeführt werden muss, und erhält in kürzester Zeit reines, monophenylphosphorsaures Kalium in guter Ausbeute. Gleichzeitig entsteht neben dem sauren Aether des Phenols in der Regel etwas Triphenylphosphat, welches nach dem Ausschütteln der ätherischen Lösung des Reactionsproductes mit kohlenurem Kalium im Aether zurückbleibt.

#### Oxydation des monoorthokresylphosphorsauren Kaliums.

Das Salz, welches sich leicht nach dem oben angegebenen Verfahren gewinnen lässt und beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in schönen, farblosen Krystallen zurückbleibt, wurde mit der gleichen Menge Aetzkali in wenig Wasser gelöst und zu der Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade durch einen Tropftrichter allmählich eine 5procentige Chamäleonlösung hinzugefügt, bis die Entfärbung, welche anfangs rasch erfolgte, nur mehr sehr langsam stattfand. Die mit einigen Tropfen Alkohol entfärbte und vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich Krystalle aus, welche sich im Aussehen, Schmelzpunkt, in der Eisenchloridreaction u. s. w. als Salicylsäure zu erkennen gaben. Aus 1.5 g des krystallisirten *o*-kresylphosphorsauren Kaliums erhielten wir 0.4 g reine Salicylsäure vom Schmelzpunkt 156—157°.

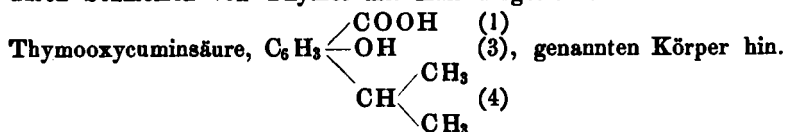
#### Oxydation des thymylschwefelsauren Kaliums,



Das Salz wurde auf folgende Weise erhalten: 80 g Thymol wurden mit 30 g Aetzkali und 40—45 g Wasser in Lösung gebracht und bei einer Temperatur von 50—60° allmählich unter häufigem Umschütteln mit 63 g pyroschwefelsauren Kaliums versetzt. Alsdann wurde der Kolbeninhalt nach Zusatz von etwas Wasser mit Kohlenure behandelt zur Zersetzung des unveränderten Thymolkaliums, wobei sich der grösste Theil des Phenols bereits in Krystallen abschied und entfernt werden konnte, während der Rest des Thymols der Flüssigkeit mit Aether entzogen wurde. Diese wurde hierauf auf

dem Wasserbade stark concentrirt und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Dem Rückstande wurde das thymylschwefelsaure Kalium mit absolutem Alkohol entzogen, die alkoholische Lösung stark concentrirt und dann mit viel reinem Aether versetzt. Nach kurzem Stehen erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei von thymylschwefelsaurem Kalium, das sich in feinen, seidenglänzenden Fäden abschied. Die Ausbeute war wenig befriedigend. Es wurden aus den 80 g des Thymols nur 2—3 g des Salzes gewonnen. Das trockene Salz ist weit unbeständiger, als die analogen Verbindungen der Kresole. Beim Aufbewahren tritt sehr leicht Zersetzung ein, ebenso beim Erwärmen selbst auf dem Wasserbade. In alkalischer Lösung zeigt es sich beständig. Im Gegensatz zu den phenyl- und kresylschwefelsauren Kaliumsalzen, die in kaltem, 50 procentigem Alkohol schwer löslich sind, zeichnet es sich durch seine Leichtlöslichkeit selbst in absolutem Alkohol aus. In Wasser löst es sich ebenfalls leicht.

Die Oxydation des Salzes wurde unter denselben Bedingungen vorgenommen, wie die des *o*-kresylphosphorsauren Kaliums. Nachdem die Einwirkung des Permanganats aufgehört hatte, wurde die mit Alkohol entfärbte und heiss filtrirte Flüssigkeit zur Verseifung des Oxydationsproductes mit Salzsäure angesäuert und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich eine in kaltem Wasser schwer lösliche Säure in feinen Nadeln aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde und dann den Schmelzpunkt 141° zeigte. Aus der Mutterlauge wurde durch Extrahiren mit Aether noch eine geringe Menge derselben Substanz gewonnen. Die Leichtlöslichkeit des Körpers in Benzol und Chloroform, seine Indifferenz gegen Eisenchlorid, die Löslichkeit des Cadmiumsalzes in Aether und schliesslich der Schmelzpunkt der Säure wiesen auf den von Barth<sup>1)</sup> zuerst durch Schmelzen von Thymol mit Kali dargestellten und von ihm



Die Ergebnisse der Analyse bestätigten unsere Annahme.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$	Gefunden
C	66.66	66.56 pCt.
H	6.66	6.83 „

Dieses Resultat bildet eine eclatante Ausnahme von dem sonst vielfach zutreffenden Satze Ira Remsen's, dass negative Atome oder Atomgruppen die Oxydation von in der Orthostellung befindlichen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1571.

Seitenketten begünstigen, wenn diese Oxydation in alkalischer Lösung erfolgt. In unserem Falle wird die in der Orthostellung zum Schwefelsäurerest befindliche längere Seitenkette nicht oxydirt, während die in der Metastellung befindliche kürzere Seitenkette, die Methylgruppe, in Carboxyl umgewandelt wird. Die einzige Aenderung, welche die Propylgruppe durch den Oxydationsprocess erfährt, ist die Umlagerung in Isopropyl. Während das Thymol, wie Widman definitiv nachgewiesen hat<sup>1)</sup>, die normale Propylgruppe enthält, ist in der Thymoocycuminsäure, wie ihre Synthese aus *m*-Nitrocuminsäure<sup>2)</sup> beweist, der Isopropylrest vorhanden. Diese Umlagerung der Propylgruppe, wie sie bei der Oxydation des Thymols nach unserem Verfahren eintritt, scheint uns eine werthvolle Bestätigung des Satzes zu sein, den Widman kürzlich aufgestellt hat<sup>3)</sup>: »Wenn in einem Benzolderivate eine Methyl- oder Carboxylgruppe in Parastellung zu einer Propylgruppe vorhanden ist, üben jene Gruppen auf diese einen Einfluss aus, so dass die Methylgruppe zur Bildung von normalem Propyl, die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl prädisponirt. Während nämlich bei der Ueberführung des Thymols in die Thymoocycuminsäure mittelst der Kalischmelze die in Rede stehende Umlagerung allenfalls auch der directen Einwirkung dieses Oxydationsmittels zugeschrieben werden könnte, da die Kalischmelze bekanntlich häufig Umlagerungen herbeiführt, so ist hingegen bei den Bedingungen, unter denen in unserem Falle die Oxydation sich vollzog, jeder andere Einfluss, als der der entstandenen Carboxylgruppe ausgeschlossen.

Es könnte nun auffallend erscheinen, dass die Oxydation des thymylschwefelsauren Kaliums nicht weiter ging, als bis zur Oxycuminsäure, die Isopropylgruppe also ganz intact blieb, während dieselbe doch in der Regel nach Richard Meyer's umfassenden Untersuchungen durch Permanganat ziemlich leicht zu Oxyisopropyl oxydirt wird. Indes steht die Thatsache, dass eine negative Gruppe das Isopropyl in der Orthostellung zu schützen vermag, nicht vereinzelt da. Widman beobachtete schon<sup>4)</sup>, dass bei der *m*-Nitrocuminsäure die Oxydation bereits viel schwieriger erfolgt, als bei der Cuminsäure. Claus und Schulte im Hof<sup>5)</sup> gelang es nicht, die Isopropylgruppe der Orthocuminsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} C_3H_7 & (1) \\ \diagdown & \\ COOH & (2) \end{matrix}$ , sowie der Cumol-*o*-sulfonsäure durch alkalische Chamäleonlösung zu Oxyisopropyl zu oxydiren; es wurde schliesslich die ganze Kette in die Carboxylgruppe übergeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 245.

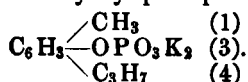
<sup>2)</sup> Lippmann und Lange, Diese Berichte XIII, 1663, XVI, 2579.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 254.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 2549.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIX, 3015.

## Oxydation des monothymylphosphorsauren Kaliums,



Das schön krystallisierende Kaliumsalz der Monothymylphosphorsäure, die bereits von Discalzo <sup>1)</sup> dargestellt wurde, gewannen wir ebenfalls in der oben angegebenen Weise, und die Oxydation des Salzes wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie die des thymylschwefelsauren Kaliums. Der Abspaltung der Phosphorsäure aus dem Oxydationsproduct stellten sich leider unerwartete Schwierigkeiten entgegen. Erhitzen mit Salzsäure und Schwefelsäure unter den verschiedensten Bedingungen gab ungenügende Resultate. Bessere Erfolge erzielten wir, als wir das Product bei einer Temperatur von 150—160° mit überhitztem Wasserdampf behandelten. Alsdann ging mit den Dämpfen reine Thymooxycuminsäure vom Schmelzpunkt 141° über.

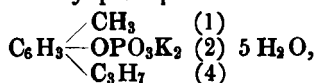


Das Salz lässt sich auf ganz analoge Weise gewinnen, wie die entsprechende Verbindung des Thymols. Das Carvacrol wurde nach Kekulé <sup>2)</sup> mittelst krystallisirter *o*-Phosphorsäure aus dem Oleum carvi des Handels dargestellt. Aus 160 g des von Merck bezogenen Productes erhielten wir 105 g des Phenols. Versetzt man die concentrirte, alkoholische Lösung des Aethersalzes mit reinem Aether, so scheidet es sich in schönen, silberglänzenden Blättchen ab, die im Aussehen kaum von den Krystallen des *p*- und *o*-kresylschwefelsauren Kaliums zu unterscheiden sind. Die Substanz zersetzt sich sehr leicht beim Aufbewahren und beim Erhitzen selbst unter 100°. In alkalischer Lösung ist es recht beständig. In Wasser ist es leicht löslich, ebenso in absolutem Alkohol, selbst in der Kälte. Die Ausbeute an dem Salze betrug gegen 10 pCt. des angewandten Carvacrols.

Das lufttrockene Salz wurde analysirt.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> SO <sub>4</sub> K	Gefunden
S 11.94	11.84 pCt.

## Monocarcacrylphosphorsaures Kalium,



lässt sich nach der angegebenen Methode leicht gewinnen. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es bei langsamem Verdunsten des Lösungs-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. XV, 278.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 1088.

mittels in grossen, silberglänzenden Blättern. Es ist in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich. Aus 80 g Carvacrol erhielten wir 115 g des Salzes. Gleichzeitig war etwas Tricarvacrylphosphat entstanden.

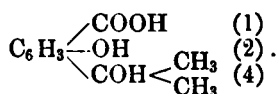
Das Salz enthält 5 Moleküle Krystallwasser, das wir nicht auf directem Wege bestimmt haben, da der Körper beim Trocknen bei 100° Zersetzung zu erleiden scheint.

Er hinterliess beim Glühen nur pyrophosphorsaures Kalium, denn Eiweisslösung wurde nicht coagulirt durch die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Glührückstandes, Metaphosphat war also nicht vorhanden.

Ber. für 2 [C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> OPO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> + 5 H <sub>2</sub> O]		Gefunden	
		I	II
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	41.66	41.48	41.81 pCt.

#### Oxydation des carvacrylschwefelsauren und carvacrylphosphorsauren Kaliums.

Die Salze wurden mit dem gleichen Gewicht Aetzkali in wenig Wasser gelöst und mit 5 procentiger Chamäleonlösung in der Kälte unter häufigem Umschütteln allmählich versetzt, bis dauernde Rothfärbung eintrat, die dann auch beim Erwärmen kaum noch verschwand. Die mit einigen Tropfen Alkohol entfärbten und vom Braunstein getrennten Flüssigkeiten wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und alsdann zum Zwecke der Verseifung die Lösung des Schwefelsäureäthers auf dem Wasserbade erwärmt, die des Phosphorsäureäthers kurze Zeit gekocht. Die Flüssigkeiten wurden 5—6 Mal mit Aether extrahirt, der beim Verdunsten in beiden Fällen dieselbe Säure hinterliess. Diese zeigte nach ihrer Reinigung durch Umkrystallisiren aus Wasser die Zusammensetzung einer *p*-Oxyisopropylsalicylsäure,



Die in vorzüglicher Ausbeute erhaltene Säure krystallisirt aus Wasser in grossen, platten Nadeln. Aus der concentrirten heissen Lösung scheidet sie sich häufig ölig aus. Aus Chloroform krystallisirt sie gern in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei etwa 130—135°.

Trotz wiederholten Umkrystallisirens der Substanz aus den verschiedensten Lösungsmitteln liess sich ein scharfer constant bleibender Schmelzpunkt nicht beobachten. Es scheint dies darauf zu beruhen, dass die Säure bei der Schmelztemperatur partiell Wasser abspaltet und in die später zu besprechende Propenylsalicylsäure übergeht. Daher mag es auch kommen, dass der Schmelzpunkt derselben Probe

im Capillarröhrchen einige Grade höher oder niedriger gefunden wurde, je nachdem man langsamer oder schneller erhitzte. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich. In Chloroform, Alkohol und Aether löst sie sich sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff ist sie fast unlöslich. Sie spaltet sehr leicht Wasser ab, indem sie in die entsprechende Propenylverbindung übergeht, besonders beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure. Beim Kochen mit stärkerer Salzsäure tritt Polymerisation der zunächst entstandenen ungesättigten Verbindung ein. Erhitzt man die Säure über ihren Schmelzpunkt, etwa auf 150°, so entweichen Wasserdämpfe, und bei längere Zeit fortgesetztem Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil der entstandenen Propenylsalicylsäure in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 145°. Gleichzeitiges Auftreten eines Phenolgeruches lässt auf geringe Zersetzung der Substanz schliessen.

Die Fähigkeit, beim Erhitzen mit Salzsäure Wasser abzuspalten, geht der isomeren Oxypropyloxybenzoësäure  $C_6H_5$   $\begin{cases} \text{COOH} & (1) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{COH} < \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} & (4) \end{cases}$

gänzlich ab<sup>1)</sup>, die Metanitrooxypropylbenzoësäure besitzt sie in weit schwächerem Grade, als die Oxypropylbenzoësäure<sup>1)</sup>. Die negativen Gruppen schützen also das benachbarte Oxyisopropyl gegen die Wasser entziehende Wirkung der Salzsäure in ganz analoger Weise, wie sie das benachbarte Isopropyl gegen die Einwirkung des Permanganats zu schützen vermögen, und zwar gewährt in beiden Fällen die Hydroxylgruppe einen kräftigeren Schutz, als die Nitrogruppe.

Die bei 100° getrocknete Oxyisopropylsalicylsäure wurde analysirt. Die Zahlen unter I. beziehen sich auf die Säure, welche aus carvacrylschwefelsaurem Kalium erhalten wurde, die Zahlen unter II. auf die Säure aus der entsprechenden Phosphorsäureverbindung.

Ber. für $C_{10}H_{12}O_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	61.22	61.04	60.91 pCt.
H	6.12	6.56	6.34 >

Charakteristisch für die Säure sind das Silber- und Kupfersalz.

Das neutrale Silbersalz, das aus der verdünnten Lösung des neutralen Natriumsalzes nach Zusatz von Silbernitrat sich sofort in schillernden Kryställchen ausscheidet, löst sich beim Erwärmen wieder auf, um bei langsamem Erkalten in schön ausgebildeten, farblosen Nadeln sich abzusetzen. Das Salz krystallisirt wasserfrei.

Ber. für $C_{10}H_{11}O_4Ag$		Gefunden
Ag	35.64	35.69 pCt.

<sup>1)</sup> Widman, Diese Berichte XVII, 722.

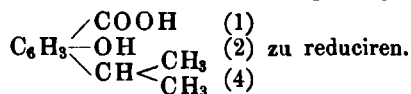


Das neutrale Kupfersalz, das auf analoge Weise erhalten wurde, scheidet sich aus verdünnten Lösungen erst nach längerem Stehen in schönen, grünen Prismen ab. Es ist in Wasser auch in der Wärme schwer löslich. Das Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° entweicht, und verliert durch Trocknen seine grüne Farbe nicht. Im wasserfreien Zustande ist es sehr hygroskopisch.

Ber. für $(C_{10}H_{11}O_4)_2Cu + H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 3.82	3.62 pCt.
Cu <sup>1)</sup> 13.90	13.70 „ 1)

Chlorcalcium, Chlorbaryum, Nickelnitrat, Zink-, Cadmium- und Magnesiumsulfat fällen aus verdünnter Lösung des neutralen Natriumsalzes die Säure nicht.

Die Auffassung der Säure als Oxyisopropylsalicylsäure erscheint gerechtfertigt, weil es gelang, die durch Wasserabspaltung aus derselben entstehende ungesättigte Säure zur Isooxycuminsäure<sup>2)</sup>



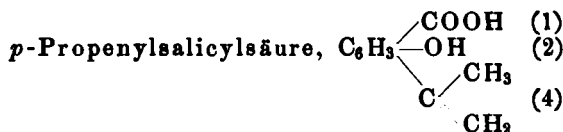
Wir erhielten diese Verbindung auch direct aus der Alkoholsäure durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor. Darauf, dass die Carboxylgruppe durch Oxydation der Methylgruppe entstanden ist, weist auch schon die für die Salicylsäure und ihre Homologen so charakteristische, intensiv rothviolette Färbung mit Eisenchlorid in wässriger Lösung hin. Dass ferner das Alkoholhydroxyl am tertiären Kohlenstoff sich befindet, geht aus der Beständigkeit der Säure gegen Permanganat hervor.

Wenn man aus den Thatsachen, dass das Carvacrol, gleich dem Thymol mittelst Phosphorpentasulfid<sup>3)</sup> in Cymol, und Cymolsulfosäure andererseits durch Schmelzen mit Kali in Carvacrol<sup>3)</sup> übergeführt werden kann, wenn man aus diesen Thatsachen schliessen darf, dass das Carvacrol, wie das Thymol und Cymol, die normale Propylgruppe enthält, so findet also auch bei der Oxydation des carvacrylschwefelsauren und -phosphorsauren Kaliums Umlagerung der Propylgruppe im Sinne des Widmann'schen Satzes statt, nur wird in diesem Falle das Isopropyl, welches sich in der Metastellung zum Hydroxyl befindet, also nicht geschützt ist, sofort in die Oxyisopropylgruppe übergeführt.

<sup>1)</sup> Für das wasserfreie Salz berechnet.

<sup>2)</sup> Jacobsen, Diese Berichte XI, 1058.

<sup>3)</sup> Kekulé und Fleischer, Diese Berichte VI, 1088.



Wie bereits erwähnt, lässt sich die Oxyisopropylsalicylsäure am besten durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die ungesättigte Verbindung überführen. Löst man jene Säure auf dem Wasserbade in Wasser und giebt  $\frac{1}{3}$  des Volumens rauchende Salzsäure zu, so beginnt sofort die Ausscheidung von Oeltröpfchen; bei fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade setzen sich nach kurzer Zeit Kryställchen ab und zugleich erstarrt das Oel krystallinisch. Die Substanz wurde aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt, nach dem Trocknen in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung heiss filtrirt, um sie von etwa mit niedergerisener, unveränderter Säure und der gleichzeitig in geringer Menge entstandenen polymeren Verbindung zu trennen, die beide in Schwefelkohlenstoff sich nicht lösen. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Substanz in feinen, weissen Nadeln ab, die bei  $145\text{--}146^\circ$  schmelzen. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter, immerhin aber noch ziemlich schwer löslich. In Alkohol, Aether und siedendem Schwefelkohlenstoff löst sie sich leicht. Mit Eisenchlorid giebt sie in wässriger Lösung eine intensive, rothviolette Färbung. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, und beim Erhitzen auf  $150^\circ$ , wie bereits bei der Oxyisopropylsalicylsäure erwähnt wurde, sublimirt sie unter geringer Zersetzung. Die bei  $100^\circ$  getrocknete Säure wurde analysirt.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$		Gefunden
C	67.41	67.01 pCt.
H	5.62	5.85 •

Das neutrale Silbersalz fällt als fein krystallinischer, weisser Niederschlag aus nach Zusatz von salpetersaurem Silber zur Lösung des neutralen Natriumsalzes. In kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich. Es enthält kein Krystallwasser.

Berechnet für $C_{10}H_9O_3 Ag$		Gefunden
Ag	37.89	37.83 pCt.

Das neutrale Kupfersalz wird auf analoge Weise mittelst Kupfersulfatlösung erhalten. Es bildet kleine, grüne Krystalle, die in Wasser fast unlöslich sind und 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, welches sie bei  $100^\circ$  verlieren. Das trockene Salz ist olivenfarbig und ist nicht hygroscopisch.

Ber. für $(C_{10}H_9O_3)_2 Cu + 2 H_2O$		Gefunden
$H_2O$	8.02	7.69 pCt.
Cu <sup>1)</sup>	15.10	14.91 » <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Für das wasserfreie Salz berechnet.

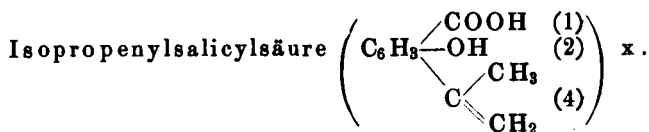
Chlorcalcium, -baryum, -zink, Magnesiumsulfat geben keinen Niederschlag mit der Lösung des neutralen Natriumsalzes, Nickelnitrat eine schmutzige Fällung, Bleinitrat einen dicken, weissen Niederschlag.

Zum Beweise, dass in der Propenylsalicylsäure eine ungesättigte, nicht polymerisirte Säure vorliegt, wurde sie in kalter, verdünnter Sodalösung gelöst und mit Natriumamalgam in der Kälte behandelt. Beim Ansäuern der Lösung schied sich eine Säure aus, welche in ihrem Aussehen (aus der wässrigen Lösung scheidet sie sich in flachen Nadeln oder kurzen Blättchen aus, die zu einer silberglänzenden Haut zusammentrocknen) und in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel mit der Isooxycuminsäure,  $C_6H_3$   $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \\ \text{CH} \end{matrix}$   $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , von Jacobsen<sup>1)</sup>

übereinstimmte. Die Resultate der Analyse liessen die Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen erkennen.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{10}H_{10}O_3$	für $C_{10}H_{12}O_3$	
C	67.41	66.66	66.19 pCt.
H	5.62	6.66	6.88 »

Jacobsen giebt für diese Säure den Schmelzpunkt  $93^{\circ}$  an, Widman<sup>2)</sup>  $93-94^{\circ}$ , während wir für das Reductionsproduct den Schmelzpunkt bei  $96-97^{\circ}$  liegend fanden, der sich beim Umkrystallisiren des Körpers aus verschiedenen Lösungsmitteln und Uebertreiben desselben mit Wasserdämpfen nicht änderte. Leider reichte die Menge der Substanz zu weiteren Versuchen nicht aus, doch hoffen wir, den strengeren Nachweis dafür, dass die vorstehende Säure mit der Isooxycuminsäure identisch ist, nach Beschaffung neuen Ausgangsmaterials in Kürze bringen zu können.



Setzt man zu der siedenden, wässrigen Lösung der Oxyisopropenylsalicylsäure ein gleiches Volumen rauchende Salzsäure, so beginnt sofort die Ausscheidung von kleinen, weissen Kryställchen. Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen wurde der Körper auf dem Filter gesammelt und getrocknet. Er schmolz in diesem Zustande gegen  $219^{\circ}$ . Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig lässt sich der Körper leicht rein erhalten. Beim Erkalten der Lösung scheidet er sich als eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1058.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 270.

leichte, weisse Masse ab, die nach dem Trocknen bei 230° unter Kohlensäure-Entwicklung schmilzt. Die bei 130° getrocknete Substanz wurde analysirt, wobei sich ergab, dass ihr die gleiche procentische Zusammensetzung zukommt, wie der Propenylsalicylsäure.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$	Gefunden
C 67.41	67.32 pCt.
H 5.62	6.08 »

Die Säure ist im kalten, wie heissem Wasser unlöslich, ebenso in Schwefelkohlenstoff, wodurch sie leicht von der Propenylsalicylsäure getrennt werden kann. In heissem Eisessig, in Alkohol und Aether löst sie sich ziemlich leicht. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive, blauviolette Färbung. Mit Wasserdämpfen ist die Säure nicht flüchtig.

Der Körper stellt ohne Zweifel eine polymere Modification der Propenylsalicylsäure dar, da er von Natriumamalgam selbst in der Siedehitze nicht mehr reducirt wird, also nicht mehr die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung zu besitzen scheint. Der hohe Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit in Wasser weisen ebenfalls auf ein höheres Moleculargewicht hin. Nach Analogie der Isatropasäure und nach dem Vorgange Richard Meyer's<sup>1)</sup>, der bei der Behandlung der Oxypropylbenzoesäure mit Salzsäure ganz ähnliche Beobachtungen machte, wie wir bei der Oxyisopropylsalicylsäure, bezeichneten wir die polymere Verbindung als Isopropenylsalicylsäure der Propenylsalicylsäure gegenüber.

Mit der näheren Untersuchung dieses Körpers sind wir noch beschäftigt.

Schliesslich möchten wir noch erwähnen, dass die Versuche, alkylschwefelsaure Salze zu oxydiren, resultatlos verliefen. Aethylschwefelsaures Kalium wird von alkalischer Permanganatlösung nicht angegriffen. Oxydation tritt nur in dem Maasse ein, als die Verbindung durch anhaltendes Erhitzen der Lösung gespalten wird; isopropyl-, isobutyl- und amylnschwefelsaures Kalium erwiesen sich als zu unbeständig.

Bessere Erfolge verspricht die Oxydation der beständigeren Salze der Alkylphosphorsäureäther, mit der wir noch beschäftigt sind.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 219, 281.

München, den 24. December 1886.