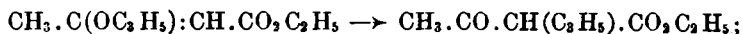


#### 411. L. Claisen: Über Umlagerung von Phenol-allyl- äthern in *C*-Allyl-phenole.

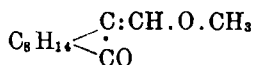
(Eingegangen am 26. Oktober 1912.)

Bei Wiederaufnahme meiner Arbeiten über die *O*-Alkylderivate des Acetessigesters und verwandter Verbindungen hat sich ein bemerkenswerter Unterschied gezeigt, der zwischen den *O*-Alkyldervativen mit den gewöhnlichen gesättigten Alkylen (Methyl, Äthyl, Propyl usw.) einerseits und den *O*-Allyldervativen andererseits besteht. Während die ersteren so gut wie gar keine Neigung zeigen, sich in die isomeren *C*-Derivate umzulagern, tritt diese Neigung bei den *O*-Allyldervativen in stärkstem Maße hervor. *O*-Allyl-acetessigester wird beim Destillieren über etwas Salmiak fast vollständig in *C*-Allyl-acetessigester verwandelt:

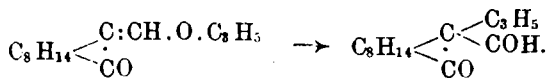


*O*-Allyl-acetylaceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  lagert sich unter denselben Bedingungen glatt in *C*-Allyl-acetylaceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  um.

Ganz Entsprechendes wurde bei den Oxymethylenverbindungen beobachtet. Während beispielsweise beim Oxymethylen-campher der *O*-Methyläther



selbst unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar ist, tritt bei dem *O*-Allyläther, wenn man sich der Temperatur des Siedepunktes nähert, ein leichtes spontanes Aufkochen ein, währenddessen fast die ganze Menge des *O*-Derivats in das *C*-Derivat übergeht:



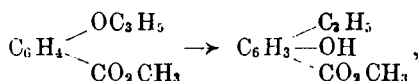
Der letztere Körper — keine Oxymethylenverbindung mehr, sondern eine wahre Formylverbindung — wird beim Erwärmen mit alkoholischem Kali ganz leicht in Ameisensäure und *C*-Allyl-campher<sup>1)</sup> gespalten.

Bei den vielen Ähnlichkeiten, welche zwischen den Oxymethylenverbindungen und den Phenolen bestehen, schien es mir nicht ausgeschlossen, daß man auch bei den Phenol-allyläthern auf solche Umlagerungen stoßen würde. Einen deutlichen Wink in dieser Hinsicht gab eine ältere Mitteilung von Scichilone<sup>2)</sup>, die sich allerdings

<sup>1)</sup> Haller, C. r. 136, 788.

<sup>2)</sup> G. 12, 449.

nicht auf ein Phenol selbst, sondern auf einen Phenolcarbonsäureester bezieht. Aus Salicylsäuremethylester stellte der Genannte durch Behandlung mit Kali und Allyljodid das Allylderivat  $C_6H_4(OC_3H_7).COOCH_3$  dar, reinigte es durch Destillation, verseifte es und erhielt so eine Säure, die er als Allyläther-salicylsäure  $C_6H_4(OC_3H_7).COOH$  ansprach. Sehr auffallend ist nun die Angabe, daß diese Säure, obwohl sie nach der angenommenen Formel kein freies Phenol-Hydroxyl enthält, mit Eisenchlorid dennoch eine intensive Violettfärbung gibt. Keine einzige andere Alkyläther-salicylsäure — es sind deren ziemlich viele bekannt — verhält sich so. Hiernach mußte man doch zweifeln, ob Scichilone wirklich »Allyläther-salicylsäure« in Händen gehabt hat. Viel eher war anzunehmen, daß der primär entstandene Allyläther-salicylsäure-methylester sich beim Destillieren in *C*-Allyl-salicylsäure-methylester umgelagert hatte:



und daß aus dem letzteren bei der Verseifung die freie *C*-Allyl-salicylsäure entstanden war.

Um der Sache auf den Grund zu kommen, wurden von zwei Phenolen, dem Guajacol und dem  $\beta$ -Naphthol, sowie von einem Phenolcarbonsäureester, dem Salicylsäure-äthylester, die Allyläther dargestellt und auf ihr Verhalten in der Hitze geprüft. Es zeigte sich, daß bei allen dreien die Umlagerung mit großer Präzision eintrat. Über diese Versuche, bei denen ich mit Geschick und Verständnis von meinem Assistenten Hrn. Dr. O. Eisleb unterstützt wurde, soll im Folgenden etwas näher berichtet werden.

### I. Umlagerung von $\beta$ -Naphthol-allyläther in *C*-Allyl- $\beta$ -Naphthol.

$\beta$ -Naphthol-allyläther,  $C_{10}H_7-2-(O.C_3H_7)$ .

Der aus  $\beta$ -Naphtholkalium in Acetonlösung mittels Allylbromid dargestellte Allyläther bildet, bevor er destilliert ist, ein farbloses, schwach süßlich riechendes Öl von den Eigenschaften, wie man sie von diesem Körper erwarten sollte: in Natronlauge ist er völlig unlöslich, von Eisenchlorid wird er nicht gefärbt. Beim Versuch, ihn im Vakuum (bei 12 mm) zu destillieren, ließ der inkonstante, von 165° langsam bis auf 180° ansteigende Siedepunkt sofort erkennen, daß eine Isomerisierung im Gange war. Allerdings verlief sie nicht bis zu Ende; denn von dem Destillat wurde bei der Behandlung nur etwa die Hälfte gelöst, während die andere Hälfte noch aus un-

verändertem alkaliunlöslichem Naphtholallyläther bestand. Eine Probe des Destillats, in Alkohol gelöst, gab mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

1-Allyl-2-naphthol,  $C_{10}H_6(C_3H_5)(OH)$ :

Vollständige Umwandlung in diesen Körper wurde durch längeres Erhitzen des Naphtholallyläthers (39 g) im Ölbad auf  $210^\circ$  erzielt. Danach wurde im Vakuum destilliert und das Destillat mit nicht zu verdünnter Kalilauge behandelt. Ziemlich alles löste sich jetzt darin auf. Letzte Reste von unverändert gebliebenem Allyläther wurden durch Ausäthern entfernt; die alkalische Lösung versetzte man mit Schwefelsäure, nahm das dabei abgeschiedene Öl mit Äther auf, trocknete es über Chlorcalcium und destillierte es im Vakuum (12 mm), wobei es ganz scharf bei  $177-178^\circ$  überging. Die Ausbeute betrug 32 g, so daß, wenn man die unvermeidlichen Destillationsverluste in Betracht zieht, die Umwandlung eine fast quantitative genannt werden kann.

Das Destillat, ein schwach gelbliches Öl, erstarrte nach einigem Stehen vollständig zu einer großkrystallinischen Masse. Durch Umlösen aus warmem Benzin wurden hübsche farblose Prismen vom Schmp.  $55^\circ$  erhalten. In rohem Zustand, als erstarrtes Destillat, bräunt sich das Allyl-naphthol leicht an der Luft. Die von Eisenchlorid in der alkoholischen Lösung hervorgebrachte Grünfärbung ist von der des  $\beta$ -Naphthols nicht zu unterscheiden.

0.2878 g Sbst.: 0.8927 g  $CO_2$ , 0.1654 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{12}O$ . Ber. C 84.74, H 6.57.

Gef. » 84.60, » 6.43.

Das nach Schotten-Baumann durch Schütteln der alkalischen Lösung des Phenols mit Benzoylchlorid dargestellte Benzooat  $C_3H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$  krystallisierte aus Methylalkohol in farblosen schönen Krystallen vom Schmp.  $65^\circ$ .

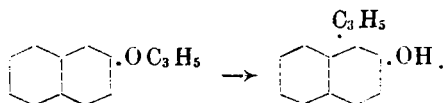
0.1967 g Sbst.: 0.6026 g  $CO_2$ , 0.0996 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{16}O_2$ . Ber. C 83.29, H 5.60.

Gef. » 83.55, » 5.66.

Da Substituenten beim  $\beta$ -Naphthol fast stets in die (dem OH benachbarte)  $\alpha$ -Stellung eintreten, darf als Ort, an den das Allyl wandert, wohl mit großer Wahrscheinlichkeit diese  $\alpha$ -Stellung angenommen werden. Fast sicher ergibt sich dies auch daraus, daß das Allyl- $\beta$ -naphthol mit Diazoniumsalzen (der Versuch wurde mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid angestellt) nicht mehr kuppelt.

Die Umlagerung dürfte demnach durch das folgende Schema auszudrücken sein:



1-Allyl-2-naphthol-allyläther,  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{O.C}_3\text{H}_5)$ .

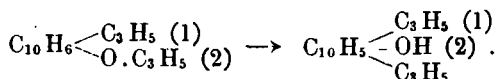
Aus dem Kaliumsalz des 1-Allyl-2-naphthols durch Behandlung mit Allylbromid dargestellt, bildet dieser Körper ein fast farbloses Öl von schwachem Geruch und dem konstanten Sdp.  $178^\circ$  bei 13 mm.

0.2224 g Sbst.: 0.6991 g  $\text{CO}_2$ , 0.1385 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

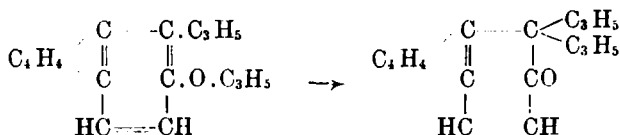
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. C 85.66, H 7.20.

Gef. » 85.73, » 6.97.

Die Substanz wurde dargestellt, um zu sehen, ob bei ihr nochmals eine Verschiebung des (an zweiter Stelle eingeführten) Allyls vom Sauerstoff an den Kohlenstoff zu bewirken ist. Das Allyl könnte hierbei entweder an irgend eine andere der noch freien Stellungen wandern; man hätte dann wieder ein freies Phenol, das C-Diallyl-2-naphthol:



Oder es könnte, wie das erste Mal, das Allyl an das dem Hydroxyl benachbarte  $\alpha$ -Kohlenstoffatom treten, wobei die Phenolform sich in die chinoide Ketoform verschieben müßte:



Aber keines von beidem tritt ein. Auch nach längerem Erhitzen bleibt der Siedepunkt unverändert, nichts löst sich danach in Alkali auf: Ausschluß der ersten Formel; die üblichen Keton-Reagenzien (Phenylhydrazin usw.) geben keine Fällungen: Ausschluß der zweiten Formel. Eine nochmalige Verschiebung des Allyls hat also nicht stattgefunden.

II. Umlagerung von Guajacol-allyläther in C-Allyl-guajacol.  
Guajacol-allyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O.C}_3\text{H}_5)(\text{O.C}_3\text{H}_5)$ .

Der Äther, aus Guajacolkalium und Allylbromid dargestellt<sup>1)</sup>, ist ein farbloses Liquidum von schwachem, wenig charakteristischem

<sup>1)</sup> Marfori, J. 1890, 1196.

Geruch. Vermöge seines im Vergleich mit dem  $\beta$ -Naphthol-allyläther erheblich niedrigeren Siedepunktes kann er im Vakuum ohne Veränderung destilliert werden: Sdp.  $116^\circ$  bei 14 mm. Sein spez. Gewicht ist 1.058 bei  $15^\circ$ .

*C*-Allyl-guajacol,  $C_6H_2(C_3H_5)(OH)(O.CH_3)$ .

Als Guajacol-allyläther (58 g) im Ölbad langsam erwärmt wurde, trat um  $230^\circ$  plötzlich lebhaftes Aufsieden ein, das auch nach Entfernung der Heizquelle noch einige Minuten anhielt. Nachdem die Temperatur noch für eine Stunde auf  $230^\circ$  gehalten worden war, wurde unter gewöhnlichem Druck rasch destilliert, wobei ziemlich alles, bis auf einen kleinen Rückstand, bei  $245\text{--}255^\circ$  übergang. Daß vollständige Umwandlung erfolgt war, ergab sich daraus, daß das Destillat, ein Öl von starkem Nelkengeruch, von Natronlauge restlos gelöst wurde. Die Substanz wurde dann mit Schwefelsäure wieder ausgefällt, mit Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert, wobei sie unter 12 mm Druck scharf und vollständig bei  $122^\circ$  übergang. Die Ausbeute betrug 48 g. Bemerkenswert ist die mit der Isomerisierung verbundene beträchtliche Erhöhung des spezifischen Gewichtes, das von 1.058 auf 1.071 (bei  $15^\circ$ ) gestiegen war. Das Natriumsalz ist aus der wäßrigen Lösung durch Zusatz von starker Natronlauge in Form von farblosen Nadelchen fällbar.

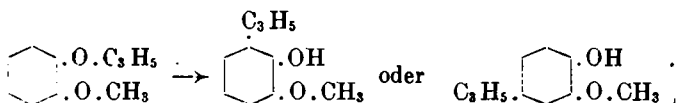
Die Analyse des freien Phenols ergab:

0.2076 g Sbst.: 0.5556 g  $CO_2$ , 0.1374 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O_2$ . Ber. C 73.13, H 7.37.

Gef. » 72.99, » 7.40.

Was die Konstitution des Umlagerungsproduktes betrifft, so kann als Ort, an den das Allyl gewandert ist, wohl nur die *para*- oder *ortho*-Stellung zum Hydroxyl in Frage kommen:



Im letzteren Falle würde Eugenol, im ersteren ein Isomeres desselben, ein *o*-Eugenol vorliegen. Nun sind, wie aus der folgenden Zusammenstellung auf S. 3162 ersichtlich, die Eigenschaften des Körpers denen des Eugenols allerdings sehr ähnlich, in anderer Hinsicht sind aber doch Unterschiede vorhanden. So bei den zugehörigen Phenyl-urethanen, von denen das des Eugenols (Nadeln, Schmp.  $95.5^\circ$ ) schon bekannt ist<sup>1)</sup>. Aus dem *C*-Allyl-gua-

<sup>1)</sup> Snape, B. 18, 2432 [1885].

jacol resultierte nach zehnstündigem Erwärmen mit Phenyl-*i*-cyanat im geschlossenen Rohr auf 100° eine krystallinische Masse, die nach Ab-

Eigenschaften von	Eugenol	C-Allyl-guajacol
Sdp. bei 12 mm	124°	122°
Spez. Gewicht bei 15°	1.072	1.071
Färbung mit Eisenchlorid in Alkohol	blaugrün	blaugrün
Geruch		Demjenigen des Eugenols ähnlich, aber doch nicht ganz gleichartig

pressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Benzin unter Zusatz von etwas Benzol farblose Nadeln darstellte und bei 101° schmolz.

0.3473 g Subst.: 14.8 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{17}H_{17}NO_3$ . Ber. N 4.95. Gef. N 4.94.

Es wurden dann noch die *p*-Nitrobenzoate von beiden Körpern dargestellt. Dasjenige des Eugenols erschien nach dem Umkrystallisieren (erst aus Methylalkohol und dann aus Essigsäure) in langen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 81°. Dagegen wurde das *p*-Nitrobenzoat des Allyl-guajacols durch Umlösen erst aus Benzin und dann aus verdünnter Essigsäure in kurzen, flachen Prismen erhalten, die bei 97° schmolzen. Die Reinheit des letzteren wurde durch eine Titration mit  $TiCl_3$  (nach Knecht und Hibbert) bestätigt:

0.3087 g Subst. gebrauchten 58.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lösung von  $TiCl_3$ , woraus sich das Molekulargewicht zu 318.2 ergibt, gegenüber dem berechneten von 313.1.

Der Mischschmelzpunkt der beiden *p*-Nitrobenzoate lag erheblich niedriger, bei 66–87°.

Es liegen also bei den Derivaten doch einige Unterschiede vor, die es wahrscheinlich machen, daß die beiden Phenole verschieden sind.

### III. Umlagerung des *O*-Allyl-salicylsäureesters in *C*-Allyl-salicylsäureester und weitere Umlagerung der *C*-Allyl-salicylsäure in *C*-Propenyl-salicylsäure.

Im Vorigen ist angenommen worden, daß das Allyl, wenn es vom Sauerstoff an den Kohlenstoff wandert, an sich keine Veränderung erfährt, daß es also als echtes Allyl,  $CH_2:CH.CH_2-$ , in den Benzolkern eintritt. Diese Annahme bedarf aber des Beweises. Weiß man doch, daß die aromatischen Allylverbindungen — insbesondere die Allylphenole, um die es sich hier gerade handelt — sehr zu Ver-

änderungen geneigt sind in dem Sinne, daß der Allylrest sich zum Propenylrest,  $\text{CH}_2\text{.CH:CH-}$ , verschiebt. Die Umwandlungen des Eugenols in Isoeugenol und des Safrols in Isosafrol sind ja bekannte Beispiele hierfür.

Es blieb also noch zu zeigen, daß die Umlagerungskörper, die man aus den Phenol-allyläthern durch Erhitzen erhält, wirklich echte Allyl- und keine Propenyl-Derivate sind. Hierfür war aber der Beweis als erbracht anzusehen, wenn es gelang, diese primären Isomerisationsprodukte noch ein zweites Mal umzulagern und sie dadurch in die zugehörigen Propenyl-Verbindungen überzuführen.

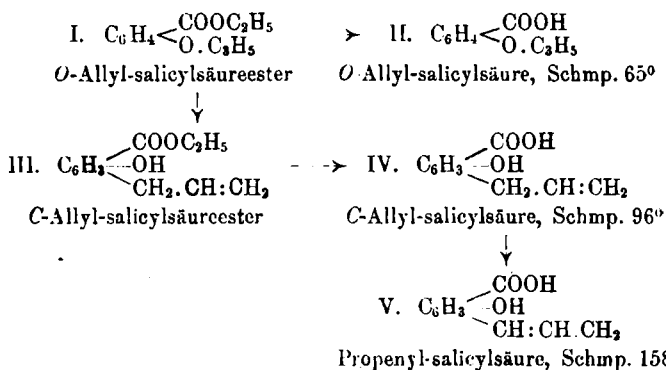
Von diesem Gesichtspunkte aus ist der letzte, jetzt folgende Teil der Arbeit unternommen worden, der sich auf die Umformungen des *O*-Allyl-salicylsäure-äthylesters bezieht. Über das *O*-Allyl-Derivat des Salicylsäure-methylesters ist, wie in der Einleitung erwähnt wurde, schon von Scichilone<sup>1)</sup> gearbeitet worden. Durch Verseifung des *O*-allylierten Methylesters gewann derselbe eine Säure vom Schmp. 113°, die er für »Allyläther-salicylsäure«,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.O.C}_6\text{H}_4\text{.COOH}$ , hielt, obwohl sie, was die anderen *O*-Alkyl-salicylsäuren nicht tun, mit Eisenchlorid eine starke Violettfärbung gab. Der Zweifel, den man hiernach an der Richtigkeit der aufgestellten Formel hegen mußte, hat sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, als völlig berechtigt erwiesen: die Säure ist keine *O*-Allylsalicylsäure; sie ist aber auch keine reine *C*-Allylsalicylsäure, sondern ein Gemisch von dieser mit der *C*-Propenylsäure. Die zweite Umlagerung, von der oben die Rede war, ist also in diesem Falle wirklich eingetreten.

Um zu verstehen, wie dieses Resultat sich ergeben konnte, muß man die Bedingungen beachten, unter denen der italienische Forscher arbeitete. Salicylsäure-methylester wurde in methylalkoholischer Lösung mittels Kali und Allyljodid allyliert. So resultierte ein Ester, der, bevor er destilliert wurde, zweifelsohne das wirkliche *O*-Allyl-Derivat gewesen ist. Nun reinigt aber Scichilone diesen Ester durch mehrfache Destillation unter gewöhnlichem Druck und führt damit, ohne es zu wissen, die Umlagerung in den *C*-allylierten Ester herbei. Wäre der Ester vor und nach der Destillation in seinem Verhalten zu Eisenchlorid geprüft worden, so würde sich gezeigt haben, daß er vor der Destillation gar keine, nach derselben aber

<sup>1)</sup> G. 12, 449. Zur Wertung der Arbeit Scichilonos sei beigefügt, daß dieselbe schon älteren Datums ist (1882), also aus einer Zeit stammt, wo über die Umlagerung der Allyl- in die Propenyl-Verbindungen noch kaum etwas bekannt war, und wo auch auf die Eisenchlorid-Reaktion als Diagnosticum für Phenole und Enole noch nicht der Wert gelegt wurde, wie heutzutage. Der untergelaufene Irrtum ist also durchaus entschuldbar.

sehr starke Violettfärbung gab. Der dritte Körper, das Propenyl-Derivat, ist in diesem destillierten Ester aber noch nicht enthalten, und deshalb würde Scichilone, wenn er die Verseifung durch kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kali ausgeführt hätte, wenigstens reine *C*-Allyl-salicylsäure erhalten haben. Statt dessen nimmt er die Verseifung mit wäßrigem Kali vor, wozu, wie er angibt, sehr langes Kochen nötig ist, so daß der bereits verseifte Teil stundenlang der Einwirkung der siedenden Lauge ausgesetzt blieb. Hier hat man den Punkt der zweiten Umlagerung, das Stadium, in dem die *C*-Allylsäure in die Propenylsäure übergeht. Nur war für die vollständige Umwandlung die Kalilösung doch nicht konzentriert genug; gänzliche Umwandlung tritt nach meinen Versuchen erst beim Zusammenschmelzen mit Ätzkali und etwas Wasser bei ca. 170° ein. Deshalb erhält Scichilone trotz des von ihm für nötig befundenen häufigen fraktionierten Krystallisierens ein Produkt, das sich durch seinen Schmp. 113° als eine Mischung der bei 96° schmelzenden *C*-Allylsäure und der bei 158° schmelzenden Propenylsäure charakterisiert.

Die Umwandlungen, um die es sich hier handelt, sind also die folgenden (statt des Salicylsäure-methylesters ist der Äthylester, der zu den weiter unten mitgeteilten Versuchen diente, gesetzt):



Aus dem Obigen ist nun schon ersichtlich, wie man zu arbeiten hat, um zu reinen Verbindungen zu kommen:

1. *O*-Allyl-salicylsäureester (Formel I). Derselbe wird glatt und mit guter Ausbeute aus Salicylsäureester durch Behandlung von dessen Kaliumsalz mit Allylbromid als farbloses Öl erhalten. Nach Ausschütteln mit verdünntem Alkali gibt er mit Eisenchlorid keine Violettfärbung; wohl aber tritt dieselbe und zwar sehr stark auf, nachdem man den Ester kurze Zeit hat sieden lassen. Immerhin läßt der Ester sich im Vakuum noch ohne Veränderung destillieren;



unter 13-mm Druck geht er bei 153° über und gibt danach mit Eisenchlorid noch keine Färbung.

2. *O*-Allyl-salicylsäure (Formel II). Der nicht destillierte Ester wurde mit der gleichen Gewichtsmenge starken methylalkoholischen Kalis (30-proz.) kurze Zeit gekocht und löste sich danach klar in Wasser auf. Mit verdünnter Schwefelsäure fiel ein Öl aus, das mit einer Mischung von Äther und Chloroform extrahiert wurde. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand sofort vollkommen fest. Umkrystallisieren aus Benzin ergab farblose kleine Blättchen vom Schmp. 65°. Die Säure erwies sich bei der Titration als vollkommen rein.

0.3440 g Sbst. verbrauchten 19.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

$C_{10}H_{10}O_3$ . Mol.-Gew. Ber. 178.08. Gef. 178.20.

Auch diese Säure gibt an sich mit Eisenchlorid keine Färbung. Hat man sie aber im Reagierzylinder kurze Zeit bis zum Aufsieden erhitzt, so tritt nach Zugabe von Alkohol und Eisenchlorid intensive Violett-färbung ein.

3. *C*-Allyl-salicylsäureester (Formel III). Der *O*-Allylester wurde im Ölbad eine Stunde lang auf 230° erhitzt und dann unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei er bei 270—278° überging. Im Vakuum (12 mm) siedete er nach dieser Behandlung bei 142°. Gegen-sätzlich zum *O*-Allylester ist er in Natronlauge beträchtlich löslich und wird durch Säure als Öl wieder gefällt. Durch Eisenchlorid wird er in Alkohol tief blauviolett gefärbt.

4. *C*-Allyl-salicylsäure (Formel IV). Die Verseifung des vorigen Esters wurde genau wie beim *O*-Allylester vorgenommen und verlief äußerlich ganz ebenso. Auf vorsichtigen Zusatz von Mineralsäure zu der mit Wasser verdünnten Lösung fiel die Säure gleich fest aus (Scichilone erhielt zunächst ölige Fällung). Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol oder wäßriger Essigsäure wurden farblose Nadelchen erhalten, deren Schmp. 96° sich auch nach wiederholtem Umlösen nicht mehr änderte. Die wäßrige oder alkoholische Lösung der Säure gab die Violett-färbung auch in stärkster Verdünnung.

0.4976 g Sbst. erforderten zur Neutralisierung 27.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

$C_{10}H_{10}O_3$ . Mol.-Gew. Ber. 178.08. Gef. 178.9.

5. Propenyl-salicylsäure (Formel V): 2 g der vorigen Säure wurden mit 5 g pulverisiertem reinem Ätzkali und 2 g Wasser im Ölbad unter gutem Umrühren eine Stunde lang auf 170° gehalten. Erst entstand klare Lösung, bald aber schied sich krystallinisches Salz ab. Färbung trat nicht auf. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Die abgesaugte und mit

etwas Wasser gewaschene Säure war schon nahezu rein, da ihr Schmelzpunkt ( $152^{\circ}$ ) sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem, verdünntem Methylalkohol nur mehr um wenige Grade hob. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Die Propenylsäure krystallisiert in farblosen langen Nadeln, die bei  $158^{\circ}$  ohne Zersetzung oder Gasentwicklung schmelzen. Die Färbung, die sie in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid gibt, ist rein indigoblau.

0.2898 g Subst. erforderten zur Neutralisierung 16.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.  
 $C_{10}H_{10}O_3$ . Mol.-Gew. Ber. 178.08. Gef. 173.8.

Festzustellen bleibt noch der Ort, an den das Allyl bei der Umlagerung tritt. Durch Abspaltung von Kohlensäure aus der C-Allylsalicylsäure wird derselbe wohl leicht zu ermitteln sein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll namentlich auf solche Phenole ausgedehnt werden, die neben dem Hydroxyl noch negative Gruppen enthalten (Aldehyd-phenole, Nitro-phenole usw.). Für o-Nitrophenol-allyläther wurde schon konstatiert, daß die Umlagerung beim Erhitzen mit großer Lebhaftigkeit eintritt.

#### 412. G. Barger und R. W. L. Clarke: Über die Oxydation des Pikrotoxins.

(Eingegangen am 18. Oktober 1912.)

Die im Ferienhefte dieser Berichte erschienene Mitteilung<sup>1)</sup> von Hrn. J. Sielisch über Pikrotoxin veranlaßt uns zur Veröffentlichung einiger Versuche, welche gleichfalls die Gewinnung von Abbauprodukten aus diesem Körpergemisch zum Zweck hatten. Da die Oxydation mit Kaliumpermanganat und mit Chromsäure bis jetzt kein brauchbares Resultat lieferte, haben wir, ausgehend von der Überlegung, daß sich hydroaromatische Substanzen öfters gut mit Salpetersäure oxydieren lassen, die Einwirkung dieses Oxydationsmittels untersucht, zunächst ohne das Pikrotoxin in seine beiden Bestandteile zu trennen, weil das Pikrotoxinin und das Pikrotoxin vielleicht dasselbe Oxydationsprodukt liefern würden. Es wurde anfangs das Pikrotoxin mit der zehnfachen Menge 30-prozentiger Salpetersäure in Röhren auf  $130^{\circ}$  erhitzt, ein Verfahren, das sich in den Versuchen des einen von uns über die Oxydation des Alkaloids Carpain<sup>2)</sup> sehr gut bewährt hat.

<sup>1)</sup> B. 45, 2555 [1912].

<sup>2)</sup> Soc. 97, 466 [1910].