

Vergleicht man die Resultate unserer Arbeit über das Rüböl mit denjenigen, welche Goldschmiedt<sup>1)</sup> bei seiner Untersuchung des fetten Oeles aus dem schwarzen Senf erhalten hat, so wird es sehr wahrscheinlich, dass beide Oele dieselben Bestandtheile enthalten. Goldschmiedt hat im fetten Oel des Senfs neben Erucasäure und einer flüssigen Säure, die er allerdings noch nicht näher studirt hat, auch in kleinen Mengen Behensäure nachgewiesen. Es soll untersucht werden, ob die flüssige Säure mit der Rapinsäure identisch ist, um so die in einigen Werken, z. B. Beilstein<sup>2)</sup> u. s. w., sich findende Behauptung der Identität beider Oele zu begründen.

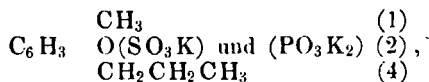
Wir veröffentlichen diese Resultate schon jetzt, weil der eine von uns (R.) an der Fortsetzung dieser Arbeit durch äussere Umstände verhindert ist. Die Untersuchung der Rapinsäure wird aber weiter geführt.

## 502. Bernhard Heymann und Wilhelm Koenigs: Ueber die Oxydation von Homologen der Phenole. III.

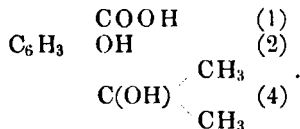
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Zunächst möchten wir uns erlauben, zur Vervollständigung unserer Mittheilungen<sup>3)</sup> über die Oxydation des carvacrylschwefelsauren und -phosphorsauren Kaliums,



noch einige Bemerkungen nachzutragen. Bei der Oxydation dieser Salze mittelst alkalischer Permanganatlösung in der Kälte erhielten wir eine neue Säure, die *p*-Oxyisopropylsalicylsäure,



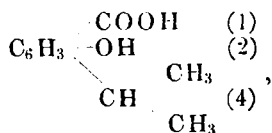
Diese Constitution schrieben wir dem Körper hauptsächlich deshalb

<sup>1)</sup> Wiener Akad. Ber. 1874, Bd. 70, II. Abth., pag. 451.

<sup>2)</sup> 1883, pag. 543.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 3310.

zu, weil die aus ihm durch Wasserabspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure sich bildende ungesättigte Verbindung, die Propenylsalicylsäure, bei der Reduction mit Natriumamalgam die Isooxycuminsäure von Jacobsen,



lieferte.

Da indess das von uns als Isooxycuminsäure angesprochene Reductionsproduct statt bei 93°, wie Jacobsen für seine Säure angiebt, bei 96° schmolz, so glaubten wir, noch weitere Beweise für die Identität der beiden Körper in Aussicht stellen zu müssen.

Wir haben nun zunächst die vorliegende Säure nochmals analysirt.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$	Gefunden
C 66.66	66.72 pCt.
H 6.66	6.91 „

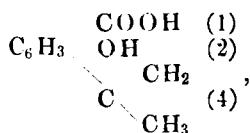
Ferner wurde das neutrale Calciumsalz der Säure dargestellt, das die für das isooxycuminsäure Calcium angegebenen Eigenschaften zeigte. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus demselben ohne Krystallwasser.

Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ca}$	Gefunden
Ca 10.05	9.93 pCt. (als Sulfat bestimmt).

Die concentrirte Lösung des neutralen Kaliumsalzes endlich gab mit Eisenchlorid in Uebereinstimmung mit den Angaben Jacobsen's einen schmutzig violetten Niederschlag, der sich bei Zusatz von vielem Wasser mit rother Farbe löste.

Es ist demnach an der völligen Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Säuren nicht zu zweifeln.

In der oben citirten Mittheilung berichteten wir ferner, dass beim Kochen der Oxyisopropylsalicylsäure mit concentrirter Salzsäure eine mit der Propenylsalicylsäure,



polymere, bei 230° schmelzende und in Wasser kaum lösliche Säure, die Isopropenylsalicylsäure, erhalten wurde. Zur besseren Charakterisirung dieser Verbindung lassen wir noch nachträglich die Beschreibung einiger ihrer Salze folgen.

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich; die Lösung fluorescirt schwach grün.

Das neutrale Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des neutralen Natriumsalzes als dicker, weisser Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen oder bei Zusatz von Wasser nicht wieder löst. Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz erwies sich als wasserfrei.

Ber. für $(C_{10}H_9O_3Ag)_x$	Gefunden
Ag 37.89	37.59 pCt.

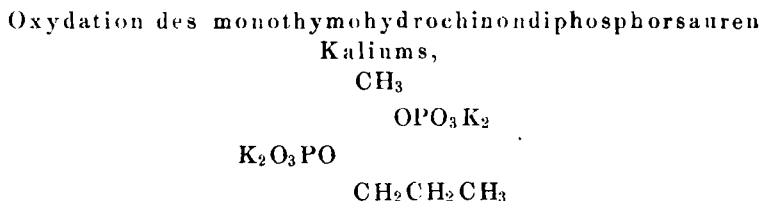
Das neutrale Kupfersalz wird als schmutziggelber, flockiger Niederschlag erhalten, der nach kurzer Zeit krystallinisch und rein grün wird. In Wasser ist das Salz unlöslich. Es enthielt lufttrocken  $1\frac{1}{4}$  Moleküle Krystallwasser, welches es bei  $110^\circ$  verliert. Das wasserfreie Salz ist olivenfarbig.

Berechnet	Gefunden	
für $[(C_{10}H_9O_3)_2Cu + 1\frac{1}{4} H_2O]_x$	I.	II.
H <sub>2</sub> O 5.12	4.75	5.05 pCt.
Cu 15.10 <sup>1)</sup>	14.86	15.35 <sup>1)</sup> »

Chlorbaryum, Chlorzink und Cadmiumsulfat erzeugen in der Lösung des neutralen Natriumsalzes einen feinen, weissen, Chlorcalcium nach kurzer Zeit einen schön krystallinischen Niederschlag, während Magnesiumsulfat keine Fällung hervorruft.

Die Versuche, die Constitution der polymeren Säure aufzuklären, sind bis jetzt noch nicht erfolgreich gewesen.

Schliesslich sei zur Ergänzung unserer Mittheilungen über die Oxydation des Carvacrols noch erwähnt, dass sich dasselbe nach der von uns befolgten Oxydationsmethode nur äusserst schwer in höhere Oxydationsstufen, wie Oxyterephthalsäure, überführen lässt. Selbst nach andauerndem Kochen des carvacrylphosphorsauren Kaliums in concentrirter, stark alkalischer Lösung mit Permanganat erhielten wir stets ein Gemenge von Oxyisopropylsalicylsäure, Propenylsalicylsäure und etwas Oxyterephthalsäure.

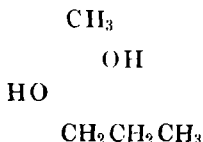


Um zu prüfen, ob die von uns mitgetheilte Methode zur Oxydation der homologen Phenole auch bei mehrwerthigen Phenolen Anwendung finden könne, wurde ferner das Thymohydrochinon in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Die Oxydation gerade dieses Körpers auszuführen, schien uns von Interesse, weil wir hoffen durften, auf diesem

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

Wege zu der theoretisch wichtigen *p*-Dioxyterephthalsäure zu gelangen, die bis jetzt nur als Umwandlungsproduct des Succinylobernsteinsäureesters bekannt war. Das Experiment bestätigte unsere Annahme.

Das Thymohydrochinon,



wurde durch Reduction des Thymochinons mittelst schwefliger Säure gewonnen. Letzteres lässt sich leicht und schnell darstellen durch Oxydation der Thymolsulfosäure mit Braunstein und Schwefelsäure<sup>1)</sup> oder nach der etwas umständlicheren, aber bessere Ausbeute liefernden Methode, das aus Nitrosothymol durch Reduction gewonnene Amidothymol mit Chromsäure zu oxydiren<sup>2)</sup>.

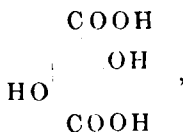
Zur Ueberführung in den Phosphorsäureäther wurde das Thymohydrochinon mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid in einer Retorte mit Rückflusskühler in Lösung gebracht, und die Flüssigkeit in gelindem Sieden erhalten. Nach einiger Zeit erstarrte der Inhalt des Gefässes zu einer weissen, gelatinösen Masse, worauf das überschüssige Phosphoroxychlorid aus dem Oelbade abdestillirt, der Rückstand unter Abkühlen mit Wasser versetzt und alsdann mit kohlensaurem Kalium in Lösung gebracht wurde. Die von der geringen Menge einer in Alkali unlöslichen Substanz durch Filtriren getrennte, wasserhelle Lösung des Aethersalzes wurde mit etwas festem Aetzkali versetzt, und die Oxydation mittelst Permanganatlösung in der Art vorgenommen, dass während der Dauer des Oxydationsprocesses die Reactionsflüssigkeit durch Kochen in einer Porzellanschale stets concentrirt erhalten blieb. Die Entfärbung der Chamäleonlösung trat im Anfange rasch, später bedeutend langsamer ein. Die klare, kaum gelblich gefärbte Lösung des Oxydationsproductes wurde nach Entfernung des Braunsteins mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zur Abspaltung der Phosphorsäure eine halbe Stunde lang gekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich feine, gelbe, in Wasser schwer lösliche Kryställchen aus. Aus 7 g des Phenols wurden 0.3 g des Oxydationsproductes gewonnen. Trotz dieser geringen Ausbeute liess sich die Substanz leicht und mit vollkommener Sicherheit als identisch mit dem von Herrmann<sup>3)</sup> aus Succinylobernsteinsäureester gewonnenen und von ihm als Chinonhydrodicarbonsäure ange-

<sup>1)</sup> Carstanjen, Journ. für prakt. Chem. 3, 51.

<sup>2)</sup> Liebermann, diese Berichte X, 78.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 335.

sprochenen Körper nachweisen. Dass letzterer aber nichts anderes ist, als Dioxtereptalsäure,



ist bereits durch die Untersuchungen von Baeyer's<sup>1)</sup> bewiesen und geht auf's neue aus der eben beschriebenen Bildungsweise des Körpers hervor.

Die vorliegende Substanz zeigte sämtliche von Herrmann für seine Säure angegebenen, charakteristischen Eigenschaften, wie Farbe, Löslichkeitsverhältnisse, Fluoreszenzerscheinungen und Eisenchloridtionen.

Der Diäthylester,  $\text{C}_8\text{H}_{12}$   $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , der sich beim Erkalten  $(\text{OH})_2$

der heissen alkoholischen Lösung in schönen, gelben Nadeln ausschied, schmolz in Uebereinstimmung mit dem entsprechenden Herrmannschen Producte bei  $133^\circ$ , lieferte das charakteristische, rothe Natriumsalz und zeigte in Lösung die intensiv blaue Fluorescenz, sowie die Eisenchloridreaction.

Hr. Dr. W. Muthmann hatte die Liebenswürdigkeit, den Ester einer optischen Untersuchung zu unterziehen, wobei sich ebenfalls vollkommene Uebereinstimmung der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Körper ergab.

Jeder Zweifel an der Identität der beiden Säuren aber erschien ausgeschlossen, als es gelang, den vorliegenden Ester nach der Methode von v. Baeyer<sup>2)</sup> in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure zu Succinylobernsteinsäureester zu reduciren, der sich durch die kirschrothe Färbung der Lösung nach Zusatz von Eisenchlorid zu erkennen gab.

Von einer Analyse der Dioxtereptalsäure musste der geringen Ausbeute wegen abgesehen werden, was ohne Bedenken geschehen konnte, da das mit dieser Säure identische und in weit besserer Ausbeute erhaltene Oxydationsproduct des *p*-Xylohydrochinons bei der Analyse mit der Theorie übereinstimmende Zahlen lieferte.

Da wir bei der Oxydation der Thymyl- und Carvacrylphosphorsäure die Erfahrung gemacht hatten, dass die vollständige Oxydation der längeren Seitenkette bis zur Carboxylgruppe nach der angegebenen Methode nur schwer gelingt, so ist es nicht auffallend, dass auch bei

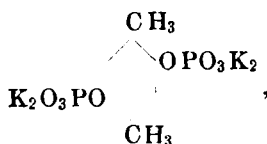
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 428.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 432.

der Oxydation der Thymohydrochinondiphosphorsäure nur eine geringe Ausbeute an Dioxysterephthalsäure erzielt wurde.

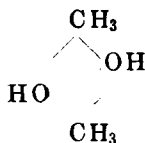
Bessere Aussichten bot die

Oxydation des mono-*p*-xylohydrochinondiphosphorsauren Kaliums,

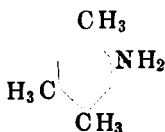


da hier keine die Oxydation erschwerende, längere Seitenkette vorhanden ist, und die beiden Methylgruppen Permanganat gegenüber offenbar gleich reaktionsfähig sein müssen.

Das *p*-Xylochinon, das zur Gewinnung des Hydrochinons



diente, ist infolge der von Nölting und Baumann<sup>1)</sup> veröffentlichten Darstellungsmethode (Oxydation des im Handel vorkommenden Pseudocumidins



mittelst Chromsäure) zu einem sehr leicht zugänglichen Körper geworden. Da man indess bei Verarbeitung von 100 g der Base nach dieser Methode mit 10 L Flüssigkeit zu operiren hat, so wurde mit Erfolg ein bequemer Oxydationsverfahren versucht, welches schon vor längerer Zeit von Carstanjen<sup>2)</sup> kurz angedeutet worden ist. 100 g der Base wurden in 2 L Wasser mit 800 g concentrirter Schwefelsäure in Lösung gebracht und nach und nach mit überschüssigem Braunstein versetzt. Die Oxydation vollzog sich schnell unter lebhafter Wärmeentwicklung. Die Ausbeute am Chinon betrug 35 pCt. vom Gewichte der Base, während Nölting und Baumann 40 pCt. erzielten, doch ist wohl anzunehmen, dass sich auch nach dem von uns befolgten Verfahren letztere Ausbeute gewinnen lässt, wenn man die Oxydation mit etwas grösserer Vorsicht ausführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1150.

<sup>2)</sup> Journ. für pract. Chem. XXIII, 429.

Die Reduction des Xylochinons zum Hydrochinon mittelst schwefliger Säure, das gebräuchliche Verfahren, ist sehr zeitraubend; schnell und glatt vollzieht sich der Process, wenn man auf das in Wasser suspendirte Chinon bei mässiger Wärme Zinkstaub und etwas Essigsäure einwirken lässt. Das so gewonnene Phenol schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei  $211^{\circ}$ .

Die Ueberführung des Phenols in den Phosphorsäureäther geschah in der üblichen Weise; das unter Abkühlen mit Wasser versetzte Reactionsproduct des Xylohydrochinons mit Phosphoroxychlorid löste sich bis auf einen ganz geringen Rückstand klar auf.

Die Oxydation des Phosphorsäureäthers und die Verseifung des Oxydationsproductes wurden in derselben Weise vorgenommen, wie beim Thymohydrochinon angegeben ist.

Die so gewonnene Säure liess sich durch die grosse Reihe der charakteristischen Reactionen sehr leicht als identisch mit der durch Oxydation des Thymohydrochinons erhaltenen Säure und somit auch der »Chinonhydrodicarbonsäure« von Herrmann nachweisen. Die Ausbeute betrug 33 pCt. vom Gewichte des angewandten Phenols.

Der Diäthylester der Säure vom Schmelzpunkt  $133\text{--}134^{\circ}$  wurde analysirt.

Ber. für $C_{12}H_{14}O_6$		Gefunden	
		I.	II.
C	56.69	56.66	56.39 pCt.
H	5.51	6.02	5.62 s

Ihrer Bildung zufolge ist die vorliegende Säure und mithin auch das Herrmann'sche Product ohne Zweifel als Dioxytterephthalsäure aufzufassen. Wenn nun auch letzteres durch die Arbeiten v. Baeyer's<sup>1)</sup> bereits mit hinreichender Sicherheit bewiesen war, so dürfte doch bei der Bedeutung, die dieser Gegenstand durch die Untersuchungen desselben Forschers über die Constitution des Benzols<sup>2)</sup> gewonnen hat, der durch oben beschriebene Darstellung der Dioxytterephthalsäure erbrachte directe Identitätsnachweis immerhin willkommen sein.

Wollte man die Dioxytterephthalsäure in ihrer gelben Modification, wie es von Hantzsch<sup>3)</sup> in Uebereinstimmung mit Herrmann geschieht, als Diketokörper auffassen, so müsste man bei der Verseifung des Phosphorsäureäthers der Säure das Eintreten einer Umlagerung annehmen, wofür hinreichende Gründe wohl kaum vorliegen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 428.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1797.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 1306.

Einer weiteren Verallgemeinerung scheint die von uns mitgetheilte Oxydationsmethode leider nicht fähig zu sein.

Wie wir bereits früher berichteten, gelang es uns nicht, die fetten Alkohole in Gestalt der Kaliumsalze ihrer Schwefelsäure- und Phosphorsäureäther glatt zu den entsprechenden Oxyssäuren zu oxydiren. Ebenso wenig fanden wir die Erwartung bestätigt, in der Oxydation der Naphtylphosphorsäuren mittelst Permanganat eine bequeme Methode zur Darstellung der ziemlich schwer zugänglichen Oxyphthalsäuren zu finden. Es liess sich zwar die Bildung der  $\alpha$ -Oxyphthalsäure auf diesem Wege mit Sicherheit constatiren, doch war die Ausbeute eine so geringe, dass diese Darstellungsweise einen praktischen Werth nicht besitzt.

Dass sich indessen die von uns vorgeschlagene Oxydationsmethode bei den ein- und mehrwerthigen homologen Phenolen, und zwar bei allen Stellungsisomeren derselben, durchaus mit Vortheil verwerthen lässt, glauben wir durch die von uns durchgeführten Versuche zur Genüge dargethan zu haben.

### 503. R. Lepetit: Ueber Pyridinderivate aus Metanitrobenzaldehyd.

(Eingegangen am 9. August.)

Wie in einer ersten Mittheilung berichtet worden ist, reagirt von den drei isomeren Nitrobenzaldehyden nur die Metaverbindung glatt mit Ammoniak und Acetessigester, während aus der Paraverbindung schwierig zu fassende und aus dem Orthokörper ausserdem noch abnorme Producte erhalten werden<sup>1)</sup>. Hiermit werden noch einige der wichtigeren Derivate des durch Reduction aus dem Nitrokörper erhaltenen, bereits beschriebenen Metamidophenyllutidindicarbonsäureäthers in möglichster Kürze angeführt, während eine ausführlichere Beschreibung derselben in der *Gazetta chimica* veröffentlicht werden soll.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1338. Dieser Publication war eine kurze Beschreibung der drei Nitrobenzaldehydhydrazide angefügt, dabei aber übersehen worden, dass sich dieselben bereits durch Hrn. M. Pickel, Ann. Chem. 232, S. 232, beschrieben finden. Von Hrn. Prof. E. Fischer freundlichst hierauf aufmerksam gemacht, beile ich mich hiermit, mein Versehen zu berichtigen.