

Kolbens war Sulfo-carbanilid. Die Schmelze cedirte an absolutes Benzol nur etwas intacten Harnstoff und Spuren chlorhaltiger Verbindungen — Ausbeute an α -Triphenylguanidin gegen 70 Procent der theoretischen Menge.

Zürich, Universitäts-Laboratorium. 7. November 1869.

208. E. Fuchs: Ueber einige Aether des Kressols.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Ladenburg.)

Als ich die Arbeit, deren kurzen Abriss ich hiermit vorlege, begann, ging ich davon aus, der in Hinsicht solcher Derivate des Kressols, welche an Stelle des Wasserstoffs im phenolischen Hydroxyl ein Alkoholradical enthalten, noch waltenden Unkenntniss einigermaßen unter die Arme zu greifen. Was man bis dahin von derartigen Körpern kannte, beschränkte sich auf den von Körner*) dargestellten und näher untersuchten Methyläther, der durch Behandeln von krytallisirtem Kressol mit Kalihydrat und Jodmethyl in der Wärme erhalten wurde. Durch Oxydation desselben entstand Anissäure, indem für die 3H der Methylgruppe des Kressolrestes die Gruppe O_2H eintrat.

Auf ähnliche Weise habe ich nun versucht, angeregt durch Herrn Dr. Ladenburg in Heidelberg, die Aethyl-, Aethylen- und Acetylverbindung des Kressols darzustellen und in derselben Richtung genauer zu untersuchen. Obgleich ich mit dieser Arbeit noch nicht vollständig zu Ende gediehen bin, fühle ich mich doch veranlasst, die bis jetzt gewonnenen Resultate vorläufig mitzutheilen, da in dem 20. Hefte der Zeitschrift für Chemie eine Arbeit von Engelhardt und Latschinoff mitgetheilt wurde, die in gewisser Beziehung in die meine eingreift.

Das Kressol, welches ich zu meinen Arbeiten benutzt habe, war nach der Griess'schen Methode aus schwefelsaurem Diazotoluol durch Zersetzung desselben mit Wasser gewonnen worden. Ausserdem brachte ich bei der Darstellung des schwefelsauren Diazotoluols eine von Dr. Caro angegebene Methode in Anwendung, die darin bestand, dass das chlorwasserstoffsäure Diazotoluol, welches sich bei Einwirkung von salpetrigsaurem Kalklösung auf chlorwasserstoffsäures Toluidin bildet, durch Hinzufügen von concentrirter Lösung von saurem chromsaurem Kali, in das entsprechende chromsaure Salz, eine orangerothe, voluminöse Masse übergeführt wurde. Dieser Körper lässt sich dann

*) Bull. de l'académie royale de Belgique XXIV, 154.

durch Filtration von der, noch überschüssige NHO_2 enthaltenden Flüssigkeit trennen und kann auf diese Weise die Bildung von Nitrokörpern vermieden werden. Alle Manipulationen mit dieser chromsauren Verbindung müssen schnell ausgeführt werden und namentlich ist ein Trockenwerden derselben zu vermeiden, da sie sich ungeheuer leicht, und in trockenem Zustande mit Explosion zersetzt. Die Ueberführung des chromsauren Diazotoluols in das schwefelsaure Salz wurde in der Weise bewerkstelligt, dass dasselbe, möglichst rein ausgewaschen, in einem grossen Kolben in verdünnter Schwefelsäure ($1\text{SH}_2\text{O}_4 : 4\text{H}_2\text{O}$) sehr fein vertheilt und mit schwefligsaurer Natronlösung so lang versetzt wurde, bis alle Chromsäure reducirt und kein Niederschlag mehr wahrnehmbar war. Diese Flüssigkeit, mit einem aufrechtstehenden Kühler verbunden, ungefähr eine halbe Stunde gekocht, lieferte mir das unreine Kressol als obenaufschwimmende braune Schicht. Durch Extrahiren mit Aether und Fractionirung dieses Extracts erhielt ich das reine Kressol als eine etwas gelbliche, zähflüssige Flüssigkeit, die bei 0° zu schönen monoklinoedriscen Prismen und Tafeln erstarrte, die bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht wieder schmolzen. Der Siedepunkt wurde zu 198° , der Schmelzpunkt zu 35° , ersterer also um 2° , letzterer um $0,5^\circ$ niedriger als der von Körner angegebene gefunden. Die Analyse ergab die völlige Reinheit der Substanz; es ist jedoch nicht gut möglich anzunehmen, dass eine Verschiedenheit zwischen letzterer und dem von Körner erhaltenen Kressol herrsche, vielmehr zeigen gerade die von mir angestellten Versuche die vollkommene Identität beider unzweifelhaft. Wahrscheinlich ist auch anzunehmen, dass das von Engelhardt und Latschinoff angeführte α Kressol mit dem meinigen übereinstimmend ist.

Aethylkressol $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$. Dasselbe wurde erhalten durch Erhitzen von Kressalkali und Jodäthyl in dem Verhältniss ihrer Molekulargewichte, zuerst im Wasserbad und dann noch längere Zeit im Oelbad auf 130° in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen. Nachdem mit Wasser und etwas Natronlauge ausgewaschen war, schwamm der gebildete Aether in Form kleiner Bläschen oben auf. Aus dem ätherischen Auszug ging bei 188° eine farblose, anisartig riechende Flüssigkeit über, die der Analyse zufolge obige Zusammensetzung besass. Das Aethylkressol ist in Wasser unlöslich, dagegen löst es sich in Alkohol und Aether sehr leicht. Sein spez. Gewicht bei $0^\circ = 0,8744$.

Aethylparaoxybenzoesäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Da die Bildung des Aethyläthers analog der von Körner dargestellten Methylverbindung vor sich gegangen war, stand auch zu erwarten, dass eine Oxydation desselben in analoger Weise stattfindet, dass also in diesem Falle ein der Anissäure homologer Körper entstehen müsse. Der Versuch ergab die Richtigkeit dieser Voraussetzung. Die

Oxydation geschah mittels Essigsäure und sauren chromsauren Kalis. Nach mehrtägiger Einwirkung bildeten sich beim Erkalten lange weisse Nadeln in der Oxydationsflüssigkeit, die der neugebildeten Säure angehörten. Diese Säure ist in Alkohol und Aether löslich, ebenso in einer grösseren Quantität kochenden Wassers, aus welcher letzterer sie in weissen Flocken beim Erkalten ausfällt. Unter dem Mikroskop zeigten sich diese Flocken als Complexe kleiner, der Anissäure sehr ähnlicher Nadeln, deren Zusammensetzung die oben angegebene Formel entspricht. Der Schmelzpunkt wurde bei ungefähr 194° gefunden. Derselbe konnte nicht genau bestimmt werden, da schon von 140° die Sublimation begann und deshalb etwas stark erhitzt werden musste.

Von Salzen dieser Säure habe ich wegen Mangel an Material nur das Baryumsalz genauer untersuchen können. Es ist dies ein in warmem Wasser leicht lösliches Salz, das beim Erkalten aus dieser Lösung in kleinen Blättchen ausfällt. Eine Baryumbestimmung sowohl als auch eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung desselben ergaben Resultate, die mit der Formel $C_9H_5BaO_3$ ganz gut übereinstimmen.

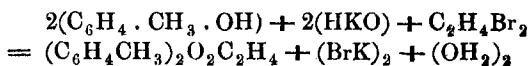
Das Silbersalz ist ein in heissem Wasser etwas löslicher, beim Erkalten in kleinen Nadeln sich ausscheidender Körper.

Das Natriumsalz, das sowohl in kaltem wie in heissem Wasser sehr leicht löslich ist, bleibt nach dem langsamen Verdunsten der Lösung in Form kleiner Tafeln zurück.

Das Kalksalz krystallisirt aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten in mikroskopischen Nadelbüscheln aus.

Nach allen diesen angeführten Merkmalen, sowohl der gebildeten Salze als auch der freien Säure scheint es unzweifelhaft, dass diese Säure mit der von Ladenburg *) entdeckten und später von demselben und Fitz **) näher untersuchten Aethylparaoxybenzoesäure identisch ist, dass also derselben obige rationelle Formel unbedingt zukommt.

Aethylenkressol $C_{16}H_{18}O_2 = (C_6H_4CH_3)_2O_2C_2H_4$. Dasselbe wurde erhalten nach der oben für den Aethyläther angegebenen Methode durch Zusammenbringen von Kressolkali und Bromäthylen in dem Verhältniss wie es die Formel verlangt.



Es ist ein fester, in Wasser vollständig unlöslicher, in Aether und kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol dagegen leicht löslicher Körper, der aus letzterer Lösung beim Erkalten in weissen

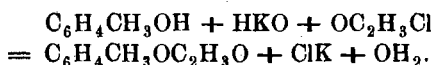
*) Annals d. Ch. und Ph. Bd. CXLJ p. 246.

**) Ebendas. Bd. CXLJ p. 254.

rhombischen Täfelchen auskrystallisirt. Der Siedepunkt liegt bei 297° , wobei es unzersetzt übergeht. Es schmilzt bei $134,5^{\circ}$.

Eine Oxydation dieses Aethers hat bis jetzt noch zu keinem Resultat geführt, da derselbe nicht in gelöstem Zustand zu erhalten ist und so, wenn auch noch so fein vertheilt, ungeheure Resistenz gegen das Oxydationsmittel zeigt.

Acetylkressol. Lässt man unter gleichen Umständen wie bisher Chloracetyl auf Kressolkali einwirken, im Verhältniss ihrer Molekulargewichte, so entsteht unter heftiger Reaction der Acetyläther des Kressols



Es ist dieses eine in Wasser unlösliche gelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die bei $208-211^{\circ}$ siedet. Die damit angestellte Analyse entsprach in ihren Resultaten der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Der Versuch einer Oxydation dieses Aethers ist bis jetzt noch nicht gemacht, soll jedoch nächstens ausgeführt werden und behalte ich mir die weitere Mittheilung sowohl hierüber als auch über den Verlauf der Oxydation des Aethyläthers vor.

Heidelberg, im November 1869.

209. O. Wallach: Ueber Paratoluidin und Bromtoluol.

In neuester Zeit hat Rosenstiehl in den Comptes rendus eine Reihe von Arbeiten über das Pseudotoluidin und das Bromtoluol veröffentlicht. In der letzten Nummer dieser Berichte findet sich hierüber ein Referat von Friedel, das zu dem Irrthum Veranlassung geben könnte, als habe Rosenstiehl aus dem durch Bromirung von Toluol erhaltenen Producte wirklich zwei Bromtoluole, ein flüssiges und ein festes isolirt. Rosenstiehl selbst behauptet in seiner Arbeit*) nur, er habe bei starker Abkühlung seines Rohproducts und nach Abscheidung der auf diese Weise erhaltenen Krystalle, ein flüssiges Bromtoluol erhalten; das bei starker Kälte „kaum noch“ Krystalle ausschied. Es beruht nun auf einem Irrthum, wenn Rosenstiehl annimmt, das so erhaltene Product bestehe grösstentheils aus flüssigem Bromtoluol. Hübner und ich haben schon früher gefunden, dass das so gewonnene flüssige Bromtoluol, mit rauchender Schwefelsäure anhaltend geschüttelt, beim Abkühlen doch wieder und zwar eine grosse Menge des festen, ganz reinen, bei $28,5^{\circ}$ schmelzenden, von uns zuerst isolirten, Bromtoluols absetzt.

*) C. rend. 1869. 469.