

tiven Elemente, Wasserstoff oder einem Metalle möglich ist, bindet sich letzteres zuerst an das Chlor, wobei es das Jod in Freiheit setzt; dies trifft zu für die kaustischen Alkalien, die Reductionsmittel, wie für die schweflige Säure und ihre Salze, die löslichen unterschwefligsauren Salze, die arsenige Säure mit ihren Salzen u. s. w.

Giesst man in die orangerothe wässerige Lösung von Chlorjod successive in kleinen Portionen eine Auflösung von Kalihydrat oder schwefliger Säure u. s. w., so verschwindet die Farbe der Lösung fortschreitend, während sich pulverförmiges Jod absetzt, welches wieder verschwindet, wenn man eine weitere Portion des angewendeten Reagens hinzufügt.

Louvain, im November 1870.

250. W. Dittmar und Aug. Kekule: Ueber eine aromatische Glycolsäure:

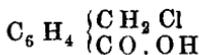
(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn; eingegangen am 12. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Auf der vorjährigen Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte hat der eine von uns darauf hingewiesen, dass die Existenz aromatischer Substanzen, die den Glycolen, den Säuren der Milchsäurereihe u. s. w. analog sind, von der Theorie als naheliegende Analogie angedeutet wird. Er konnte damals schon über Versuche berichten, die Hr. Dr. Czumpelik in dieser Richtung angestellt hatte, und durch welche die Existenz einer von der Cuminsäure sich ableitenden einbasisch-zweiwerthigen Säure nachgewiesen wurde, die seitdem näher beschrieben worden ist. Gleichzeitig hatten wir es unternommen, das erste Glied dieser Säurereihe, also die Oxymethyl-phenyl-ameisensäure darzustellen, aber unsere Versuche haben etwas längere Zeit in Anspruch genommen, weil das Untersuchungsmaterial verhältnissmässig schwer zu beschaffen ist, und die Veröffentlichung der Resultate ist dann, veranlasst durch die Zeitverhältnisse, noch weiter verzögert worden.

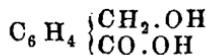
Die Oxymethyl-phenyl-ameisensäure steht zur Methyl-phenyl-ameisensäure (Toluylsäure) genau in derselben Beziehung, wie die Glycolsäure zur Essigsäure, oder wie die Milchsäure zur Propionsäure. Sie kann aus der Toluylsäure dadurch dargestellt werden, dass man in das Methyl dieser Säure zunächst Chlor oder Brom einführt und das Haloid dann durch den Wasserrest ersetzt.



Methyl-phenyl-ameisensäure (Toluylsäure)



Chlormethyl-phenyl-ameisensäure



Oxymethyl-phenyl-ameisensäure.

Da es nun drei Modificationen der Toluylsäure giebt, so müssen auch drei verschiedene Oxymethyl-phenyl-ameisensäuren existiren. Wir

haben zunächst nur die Darstellung der einen dieser drei Modificationen versucht, und zwar derjenigen, welche in Bezug auf die Stellung der Seitenketten der Terephtalsäure entspricht. Zur Bereitung dieser Säure diente die der Terephtalsäure entsprechende Modification der Toluylsäure, welche wohl am leichtesten aus Cymol in reinem Zustand erhalten wird. Dieser Kohlenwasserstoff kann bekanntlich mit Leichtigkeit aus dem Kampher in grossen Mengen dargestellt werden. Er liefert bei gemässiger Oxydation nur eine Modification der Toluylsäure, und bei stärkerer Oxydation nur Terephtalsäure. Die Darstellung des reinen Tere-xylols, des synthetischen Dimethylbenzols aus festem Bromtoluol, ist offenbar schwieriger. Das Xylol des Steinkohlentheers aber ist bekanntlich ein Gemenge von Tere-xylol mit viel Iso-xylol; es liefert bei der Oxydation neben wenig Tere-toluylsäure viel Isotoluylsäure, und wenn auch die letztere ohne allzugrosse Schwierigkeiten rein abgeschieden werden kann, so ist doch die Reindarstellung grösserer Mengen der ersteren, aus dem uns zugänglichen Material wenigstens, kaum auszuführen.

Das Kampher-Cymol haben wir mittelst Schwefelphosphor, also nach der von Hrn. Dr. Pott angegebenen Methode dargestellt, über welche der Gesellschaft vor einiger Zeit berichtet worden ist. Aus ihm wurde die Toluylsäure durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure bereitet. Bei dieser Oxydation wird fast immer, neben Toluylsäure und etwas Nitrotoluylsäure auch Terephtalsäure gebildet, deren Auftreten bei derartigen Oxydationen mittelst Salpetersäure bis jetzt übersehen oder wenigstens nicht hinlänglich berücksichtigt worden ist. Gleichzeitig entsteht auch eine beträchtliche Menge von Essigsäure, woraus wir mit ziemlicher Sicherheit den Schluss ziehen zu können glauben, dass das Cymol normales Propyl und nicht Isopropyl enthält. Die Trennung der Toluylsäure von der Terephtalsäure bietet keine Schwierigkeit; sie gelingt am besten, indem man die Toluylsäure mit Aether auszieht, die ätherische Lösung verdunstet und die Säure dann mit Wasserdampf überdestillirt.

Nachdem verschiedene Versuche zur Darstellung der Chlormethylphenyl-ameisensäure unbefriedigende Resultate gegeben hatten, haben wir der entsprechenden Bromverbindung den Vorzug gegeben. Einige Vorversuche lehrten, dass diese am besten in folgender Weise erhalten wird. Man erhitzt die Toluylsäure in einem langhalsigen Kolben auf 160° bis 170° und saugt mittelst eines Wasser aspirators etwas mehr als die theoretische Brommenge im langsamen Strom durch den Apparat. Da die Reinigung der bromhaltigen Säure Schwierigkeiten darzubieten scheint, so haben wir vorläufig auf ihre nähere Untersuchung Verzicht geleistet. Das Verhalten des Rohproductes zeigt, dass die Säure schon beim Kochen mit Alkalien oder mit Barytwasser ihr Brom gegen den Wasserrest austauscht. Wir haben uns zur Umwand-

lung der gebromten Säure in die Oxysäure des Barytwassers bedient. Die Oxysäure ist in Wasser verhältnissmässig löslich; eine Eigenschaft, die bei der Darstellung berücksichtigt werden muss und die auch bei der weiteren Reinigung treffliche Dienste leistet.

Die Oxymethyl-phenyl-ameisensäure stellt weisse Plättchen oder platte Nadeln dar. Sie ist in heissem Wasser sehr löslich und auch in kaltem Wasser weit löslicher als die Toluylsäure. Auch von Aether wird sie gelöst. Ihr Schmelzpunkt liegt etwas höher wie der der Toluylsäure. Sie sublimirt in federartig gruppirten Nadeln.

Mehrere Analysen der freien Säure führen zu der Formel: $C_8 H_8 O_3 = C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} C H_2 \cdot O H \\ C O \cdot O H \end{array} \right.$, und diese Formel wird durch die Analysen eines durch Fällung dargestellten Silbersalzes bestätigt.

251. E. Erlenmeyer: Synthese substituierter Guanidine.

(Vorgetragen in der Sitzung der K. Akademie zu München am 5. November; eingegangen am 14. Nov., verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich habe früher mitgetheilt, dass man salzsaures Guanidin synthetisch darstellen kann, wenn man Chlorammonium in weingeistiger Lösung mit Cyanamid erhitzt. Indem ich 1) salzsaures Anilin, 2) salzsaures Toluidin, 3) salzsaures Methylamin in gleicher Weise gegen Cyanamid wirken liess, erhielt ich die entsprechenden salzsauren Salze von Phenyl-Tolyl-Methyl-Guanidin. Von diesen habe ich zunächst die Platin-Doppelsalze, dann die freien Basen und einige Salze dargestellt und untersucht und werde demnächst die erhaltenen Resultate mittheilen.

Unstreitig ist der interessanteste dieser Körper das Methyl-Guanidin oder Methyluramin, welches zuerst Dessaignes*) aus Kreatin und Kreatinin durch Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd erhalten hat, und das später von Neubauer**) aus Kreatinin durch Behandeln mit Chamäleonlösung dargestellt wurde. Das von mir durch Synthese gewonnene Methyluramin zeigt in Zusammensetzung und Eigenschaften und in seinen Salzen, soweit die vorhandenen Beschreibungen eine Vergleichung gestatten, keinen bemerkbaren Unterschied. Nur in Betreff der Krystallform des Platindoppelsalzes stimmen die Angaben von Senarmont***), nach welchen es in Rhomboëdern krystallisiren soll, nicht mit den Beobachtungen überein, welche Herr Professor v. Kobell an den von mir dargestellten sehr schönen und grossen Krystallen zu machen die Güte

*) Jahresb. Chem. 1854. 682 und 1855. 730.

**) Ann. Chem. u. Pharm. 119. 46.

***) Jahrb. Chem. 1857. 542 Ann.