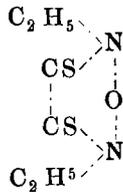


Die neue Substanz erscheint hiernach als eine Verbindung von 2 Mol. Senföl mit 1 At. Sauerstoff, deren Structur vielleicht in folgendem Ausdruck gegeben ist



Die farblosen Krystalle schmelzen bei 42°, sind in Wasser fast unlöslich; löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, und werden von conc. Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe oxydirt; mit Platinchlorid geben sie eine unkrystallinische, rothe Verbindung.

Behandelt man die Krystalle mit Ammoniumsulfid so scheidet sich augenblicklich Schwefel ab. Das Filtrat liefert beim Eindampfen schöne Krystalle, eine Analyse desselben war wegen zu geringer Menge bis jetzt nicht möglich, doch habe ich mich durch Bestimmung des bei etwa 60° liegenden Schmelzpunktes überzeugt, dass dieser Körper nicht, wie man hätte erwarten können, Aethylharnstoff ist.

Der Schluss des Semesters veranlasst mich zu der vorliegenden Notiz; weitere, das Gesagte ergänzende Mittheilungen behalte ich mir vor. Durch Vorversuche habe ich mich bereits überzeugt, dass auch Brom und Jod auf Aethylsenföl einwirken. Im Anschluss an die beschriebenen Versuche gedenke ich auch die Einwirkung der Haloide auf die Senföle der anderen Reihen in den Kreis meiner Studien zu ziehen.

102. Rud. Biedermann und W. A. Pike: Ueber Kresotinsäure.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium. CXXXVII; vorgetragen von
Hrn. Biedermann.)

Als Material zur Darstellung der Kresotinsäure diente uns ein aus der Fabrik des Hrn. Grace Calvert in Manchester bezogenes Kresol ans Steinkohlentheer.

Es war uns nicht möglich, durch noch so lange fortgesetzte Rectification aus diesem Kresol ein Product von constantem Siedepunkt zu erhalten. Wir betrachteten, den Angaben der meisten Autoren folgend, das bei 203° aufgefangene Destillat als reines Kresol. Dies gab bei der Analyse auch die geforderten Zahlen¹⁾; aber bei wieder-

¹⁾ A. v. Rad (Zeitsch. Chem. 1869, 715) fand, dass die bei 198° siedende Fraction, dagegen nicht die von S. P. 203° die Zusammensetzung des Kresols hatte.

holter Destillation schwankte der Siedepunkt wieder, mochten wir, um eine Oxydation zu vermeiden, in einer Kohlensäure-Atmosphäre destilliren, oder nicht. Das Vorhandensein mehrerer isomerer Kresole mag darauf von Einfluss sein.

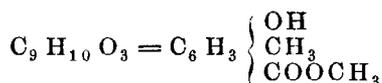
Wir haben die Kresotinsäure nach der von Kolbe angegebenen synthetischen Methode dargestellt durch Auflösen von Natrium in Kresol bei gleichzeitigem Einleiten eines Kohlensäurestromes. Sobald die Masse so dick geworden war, dass das Natrium sich nicht mehr auflöste, wurde das Ganze mit Wasser übergossen. Das entstandene kresotinsaure Natrium war merkwürdiger Weise nur zum geringsten Theil in dem Wasser gelöst; der weitaus grösste Theil der Säure befand sich in dem überschüssigen Kresol und Kresolnatron. Wir gewannen sie hieraus, indem wir die Masse mit einer ganz concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat, in der das Kresol unlöslich ist, wiederholt schüttelten, und dann aus der wässrigen Lösung die Säure mit Salzsäure fällten. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde sie vollständig rein erhalten. Es war stets nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Kresols in Säure umgewandelt; wie es scheint, ist eines der isomeren Kresole leichter der Synthese fähig, als die andern vermuthlich vorhandenen.

Nach sorgfältiger Reinigung zeigte unsere Säure den Schmelzpunkt 174° . Kolbe giebt 153° an. Engelhardt und Latschinoff¹⁾ fanden den Schmelzpunkt der Kresotinsäure, die sie aus Kresol erhalten hatten, welches aus Thymol mittelst Phosphorsäureanhydrids und durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt war, und die sie γ -Kresotinsäure nennen, bei $168-173^{\circ}$, während die Schmelzpunkte ihrer α - und β -Kresotinsäuren (aus α - und β -toluolschwefelsaurem Kali durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt) weit niedriger liegen.

Die Kresotinsäure krystallisirt aus heissem Wasser in sehr schönen glänzenden Nadeln, die ganz das Aussehen der Salicylsäure zeigen; sie wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Die Analyse der freien Säure, sowie des Silbersalzes gab die erwarteten Zahlen.

Das Calcium- und Baryumsalz sind im Wasser sehr lösliche, schlecht krystallisirende Salze, die kein Krystallwasser enthalten.

Das Silbersalz, welches ein weisses in heissem Wasser lösliches Pulver bildet, verwandten wir zur Darstellung des Kresotinsäure-Methyläthers



indem wir es im zugeschmolzenen Rohr mit Jodmethyl zersetzten.

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1869. S. 623.

Dieser dem Gaultheriaöl homologe Aether siedet bei 236° — 237° . Er zeigt einen dem Gaultheriaöl ganz ähnlichen Geruch.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Theorie.	Versuch.
C ₉	65.06	65.20
H ₁₀	6.04	6.27
O ₃	28.90	—
	<u>100.00.</u>	

Mit Alkali versetzt, entsteht bei mässiger Temperatur zunächst eine compacte weisse Masse von methylkresotinsaurem Kalium, das sich bei weiterem Erwärmen in Methylalkohol und Kresotinsäure zerlegt, ganz analog der Reaction, wie sie auch das Gaultheriaöl zeigt. Durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether entsteht Methylalkohol und Kresotinamid, eine feste, schwer lösliche Masse, die wir nicht näher untersucht haben.

Wir versuchten noch den Kresotinsäure-Aldehyd, das Homologon der salicyligen Säure durch Destillation des kresotinsauren Kalks mit ameisensaurem Kalk darzustellen, erhielten aber nur Kresol in nachweisbarer Menge und nicht weiter untersuchbare Zersetzungsproducte. Mit Natriumbisulfit wurde daraus keine krystallisirende Verbindung erhalten.

103. Rud. Biedermann: Ueber einige Kresolderivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium. CXXXVIII; vorgetragen vom Verf.)

Diejenigen Chemiker, welche Chlor auf Kresol haben wirken lassen, geben an — ich mache z. B. Fairlie und A. v. Rad¹⁾ namhaft — braune therartige Massen erhalten zu haben, aus denen kein Chlorsubstitutionsproduct zu isoliren war. Trotzdem unternahm ich, in Rücksicht darauf, dass aus dem Phenol gut krystallisirende Chlorsubstitutionsproducte zu erhalten sind, einen dahin zielenden Versuch, und in der Hoffnung, das Chlor in die Methylseitenkette einzuführen, liess ich dasselbe in der Hitze auf dampfförmiges Kresol einwirken, so lange, bis das Gefäss ungefähr die berechnete Gewichtszunahme zeigte. Unter reichlicher Salzsäureentwicklung war die Flüssigkeit dunkelbraun geworden. Die gelöste Salzsäure wurde durch einen Kohlensäurestrom entfernt, und die Flüssigkeit dann einer systematischen Destillation unterworfen. Bei der ganzen Operation muss mit der grössten Sorgfalt die Feuchtigkeit entfernt gehalten werden, da sonst bei der Destillation unfehlbar rasch Theerbildung und Verkohlung eintritt. Bei etwa 250° trat regelmässige Verkohlung ein.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLI. 158.