

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.

Die Fraction von 235—245° setzte, in eine Kältemischung gebracht, lange Krystallnadeln ab. Diese sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, aus welchen Lösungsmitteln sie aber nicht besonders schön krystallisiren. Das geeignetste Lösungsmittel ist Petroleumäther, woraus der Körper in sehr schönen seidenglänzenden Nadeln erhalten wird.

Die Analyse zeigte, dass der Körper Monochlorkresol ist:

	Theorie.	Versuch.			
C ₇	58.94	60.59	59.06	—	—
H ₇	4.91	5.62	5.09	—	—
Cl	24.91	—	—	25.02	24.904
O	—	—	—	—	—
	100.00.				

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 56°, und er siedet unzersetzt bei etwa 240°.

Trotz seines erfreulichen Aeussern ist er nur wenig reaktionsfähig. Ich habe ihn mit Ammoniak, mit Anilin, mit Cyankalium, mit Cyansilber behandelt, aber nur Producte erhalten, die nicht sehr zur Untersuchung einluden. Ich habe ihn ferner mit alkoholischem Kali gekocht, in zugeschmolzener Röhre erhitzt und mit Kalihydrat geschmolzen, in der Hoffnung, Orcin oder ein Isomeres zu erhalten, hatte aber nicht bessern Erfolg. Diese Unfähigkeit, sich glatt umzusetzen, berechtigt wohl zu der Annahme, dass das Cl Atom nicht in der Seitenkette, sondern im Benzolkern sich befindet.

Um zum Orcin zu gelangen, stellte ich noch die Kresolsulfosäure dar. Ich folgte dabei den Angaben von Duclos¹⁾ und erwärmte Kresol und conc. Schwefelsäure längere Zeit auf 60°. Ich setzte das Erwärmen so lange fort, bis eine Probe, verdünnt und mit Bariumcarbonat neutralisirt, keinen Kresolgeruch mehr zeigte. Es wurden namentlich das Barium- und Calciumsalz dargestellt. Beide sind sehr lösliche, schlecht krystallisirende Salze, die sich leicht zersetzen und dann schwer lösliche basische Salze bilden. Das Kaliumsalz krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, die 2 Mol. Wasser enthalten. Die Salze scheinen in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Salzen der γ -Kresolsulfosäure, die Engelhardt und Latschinoff dargestellt haben²⁾, übereinzustimmen.

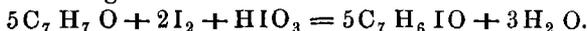
Das Kalisalz wurde mit Kalihydrat geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Der ätherische Extract wurde durch wiederholtes Behandeln mit Aether, Lösen in Alkali und Wiederfällen gereinigt. Es

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CIX. 135.

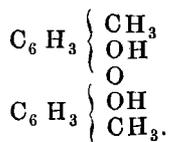
²⁾ Zeitsch. Chem. 1869. 619.

gelang mir nur, darin die Gegenwart von Protocatechusäure nachzuweisen, die durch Bestimmung des Schmelzpunkts 198° , sowie durch die grüne Eisenreaction identificirt wurde. Die Methylseitenkette ist also beim Schmelzen zu Carboxyl oxydirt worden. Es ist dies dasselbe Resultat, zu dem Barth ¹⁾ bei der gleichen Operation gelangt ist, die er mit Kresolschwefelsäure aus Kresol, welches aus Toluolschwefelsäure erhalten war, angestellt hat.

Ich versuchte nun noch des Orcins vermittelst des Kresoljodids habhaft zu werden. Der Methode Körner's zur Darstellung des Orthojodphenols folgend, löste ich berechnete Mengen Jodsäure und Jod in verdünntem Alkali und fügte die berechnete Menge Kresol hinzu, so dass folgende Reaction stattfinden konnte:



Nach kurzem Erwärmen wurde mit Salzsäure ein Oel gefällt, das mit Wasser gewaschen und öfter in Kali gelöst und wieder mit Säure gefällt wurde. Es gelang nicht, durch Abkühlung ein krystallisirtes Product zu erhalten, und bei der Destillation zersetzte sich der Körper schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur unter reichlicher Ausgabe von Joddämpfen. Wurde er mit alkoholischer Kalilösung eingeschlossen, so trat bei etwa $250-300^{\circ}$ Zersetzung ein. Nachdem die alkoholische Lösung von reichlich ausgeschiedenem Jodkalium getrennt war, wurde sie eingedampft, wobei eine dunkle amorphe Masse resultirte. Durch wiederholtes Lösen in Kali und Wiederfällen, sowie durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln wurde eine Masse von gelbrother Farbe erhalten, die aber ganz amorph ist. Mit Ammoniak übergossen, färbte sie sich in der That schön roth, wie das Orcin; auch in den fixen Alkalien löst sie sich mit dunkelrother Farbe. Sonst stimmen ihre Eigenschaften aber mit denen des Orcins nicht überein, besonders bleibt die violette Eisenchlorid-Reaction aus. Der Körper wird bei 50° weich, wobei er sich dunkler färbt, und ist zwischen 100° und 110° vollständig geschmolzen. Bei stärkerm Erhitzen verkohlt er. Er enthält kein Jod mehr. Obgleich der Körper nicht krystallisirt zu erhalten war, so lud doch sein homogenes Aussehen zu einer Analyse ein. Die Zahlen, welche mir zwei Verbrennungen geliefert haben, stimmen allerdings nicht mit der Orcinformel, wohl aber annähernd mit einem Körper von der Constitution



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLIV. 364.

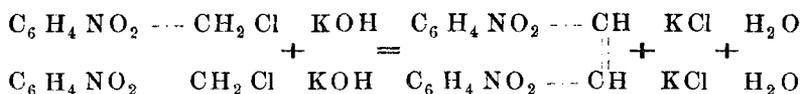
Der Körper liefert ein Nitroproduct, dessen weitere Untersuchung, mit der ich zunächst beschäftigt bin, vielleicht Aufklärung über seine Natur verschaffen wird.

104. Julius Strakosch: Ueber einige neue Glieder der Stilbengruppe.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CXXXIX; vorgetr. v. Verf.)

In der Hoffnung, einen Azo- oder Azoxybenzylalkohol zu erhalten, habe ich den Versuch gemacht, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzylchlorid gleichzeitig mit der Reduction der Nitrogruppe die Substitution des Chlors durch Hydroxyl zu bewirken. Nahe lag auch die Möglichkeit, mochte nun die Gruppe NO_2 intact bleiben oder nicht, des Verlaufs der Reaction in ähnlicher Weise, wie dies für das Benzylchlorid bekannt ist, welches ja durch alkoholische Kalilauge in Benzyläthyläther umgewandelt wird.

Keine der in's Auge gefassten Möglichkeiten jedoch verwirklichte sich bei der Ausführung des Versuches. Vielmehr wirkte die alkoholische Kalilauge, ohne dass der darin enthaltene Alkohol an der Reaction mit theilnahm, einfach so auf das Nitrobenzylchlorid, wie wir das Kaliumhydrat so viele Chloranhydride und Jodanhydride der Fettreihe angreifen sehen. Es wurde Salzsäure abgespalten und zwei so entstandene zweiwerthige Reste lagerten sich mit Hilfe der freiwerdenden Affinitäten aneinander, kurz, es wurde Dinitrostilben gebildet, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist.



Parenthetisch mag hier bemerkt werden, dass Laurent versucht hat, das in dieser Reaction entstandene Dinitrostilben durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stilben darzustellen; er erhielt gelbe harzartige Körper, die ein Gemisch von Mono- und Dinitrostilben waren. Das Mononitrostilben gab annähernd die mit der Formel stimmenden analytischen Zahlen, das Dinitrostilben konnte jedoch nicht isolirt werden.

Dinitrostilben krystallisirt in glänzenden gelben grünschimmernden Nadeln, löst sich sehr wenig in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol, in erheblicherer Menge nur in Nitrobenzol. Auch heisser Eisessig löst es in nicht unbeträchtlicher Quantität, um beim Erkalten den grössten Theil in warzig gruppirten Krystallen wieder abzusetzen. Dinitrostilben sublimirt in gelben Blättern und schmilzt