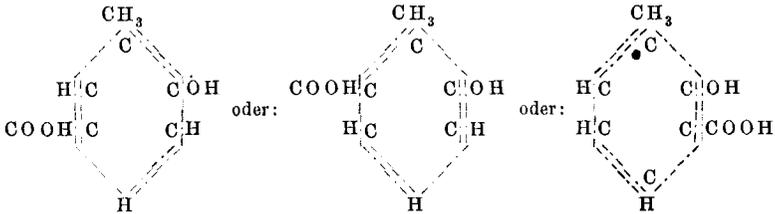
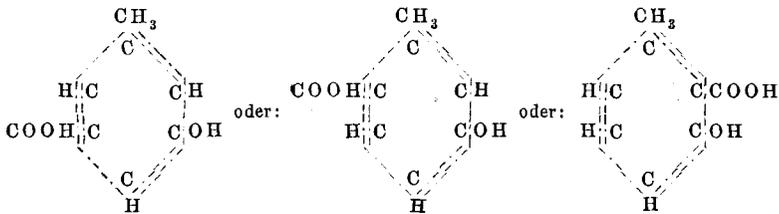


Die β -Kresotinsäure wurde aus dem Ortho-Kresol erhalten. Sie zeigt den Schmelzpunkt bei 114° . Es bleiben für sie folgende Strukturformeln:



Die γ -Kresotinsäure endlich, aus Meta Kresol, schmilzt bei 168 bis 173° . Sie hat die Wahl zwischen den Strukturformeln:



da es nicht gleichbedeutend sein würde, ob die Gruppe COOH nur dem Methyl oder auch zugleich dem Hydroxyl benachbart stehend gedacht wird.

Hervorzuheben ist, dass bei sämtlichen Kresotinsäuren die Carboxylgruppe nicht mit dem Methyl in der Parastellung figuriren kann, weil sie dadurch mit den Oxytoluylsäuren in Conflict gerathen würden, für welche die Parastellung von COOH und CH_3 verbürgt ist. Dieser Umstand erklärt vielleicht die Unempfindlichkeit der letzteren Säuren gegen Eisenchlorid.

Stuttgart, I. chemisches Laboratorium.

269. A. Oppenheim und S. Pfaff: Einwirkung des Chloroforms auf Natriumessigäther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCIX; vorgef. von Hrn. Oppenheim.)

Die merkwürdige Entdeckung von Hrn. Geuther und von HH. Frankland und Duppa, dass Natrium in das Molekül des Essigäthers eintrete, hat von 1863 bis 1868 ihre Urheber zu mehreren synthetischen Arbeiten veranlasst, welche jedoch bis in die neueste Zeit nur geringe Nachfolge gefunden haben. Nächst einer Untersuchung Hrn.

Nöldecke's aus dem Jahre 1869 war es Hr. Mixer's Arbeit ¹⁾ im April des laufenden Jahres, welche nach mehrjähriger Ruhe dem erwähnten Gebiete wiederum positive Resultate abnöthigte. Augenzeugen von der Leichtigkeit, mit welcher die von Hr. Mixer beschriebenen Reactionen eintreten, begannen wir gleichzeitig und im Einverständnis mit ihm eine Untersuchung auf demselben Gebiete, wenn auch in anderer Richtung.

Wir setzten uns vor, durch Einwirkung von mehratomigen Verbindungen auf das Natriumderivat des Essigäthers, resp. Acetessigäthers mehrere Moleküle desselben durch mehrbasische Reste zu verkitten. Als geeignete Reagentien für diesen Zweck lag uns keine Substanz so nahe wie zwei Körper, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, welche während der letzten Jahre die Ausgangspunkte glänzender Arbeiten in den Händen Hr. A. W. Hofmann's gewesen, in dessen Laboratorium es uns vergönnt war, unsere Versuche auszuführen. Wir überzeugten uns bald von der leichten Einwirkung beider Substanzen auf die Natriumverbindung des Essigäthers und wandten unser hauptsächliches Augenmerk zunächst der Reaction des Chloroforms zu, weil wir voraussahen, dass ein günstiges Resultat derselben unserer Untersuchung ein weiteres Feld eröffnen werde, in welches diejenigen Körper eintreten, welche zum Chloroform in naher Beziehung stehen.

Wollten wir annehmen, dass auf einfach natrirten Essigäther $\text{CH}_2\text{Na} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (dessen Bildung durch mancherlei Synthesen sehr wahrscheinlich gemacht ist ²⁾) Chloroform einwirkt, so war die einfachste Vermuthung, dass drei Moleküle des erstern mit einem Molekül Chloroform in Wirkung treten und unter Ausscheidung von 3 Na Cl den Aether einer Säure $\text{C}_4\text{H}_7(\text{CO}_2\text{H})_3$, eines Homologen der Tricarballylsäure, bilden würden. Insofern jedoch acetylrirter Natriumessigäther $\text{CHNa}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ das Hauptprodukt der Einwirkung von Natrium auf Essigäther ist, konnte man auch einfach bis dreifach acetylrirte Derivate jener Säure, also Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_8$ oder $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_9$ als Reaktionsprodukte erwarten. Das sind die Voraussetzungen, an welchen das Resultat unserer Versuche zu prüfen war, und deshalb führen wir dieselben hier an, obgleich sie keineswegs bestätigt werden sollten.

Um in dem Essigäther Natrium aufzulösen, wandten wir eine tabulirte Retorte mit aufsteigendem Kühler und auf ein Theil Natrium

¹⁾ Mixer diese Berichte VII, S. 499.

²⁾ Unter andern durch Hr. Nöldecke's Synthese der Bernsteinsäure (Ann. Chem. Pharm. 149, 224) und durch frühere Synthesen von Hr. Geuther und von H. Frankland und Duppa.

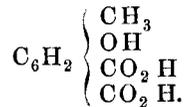
10 Theile des Aethers an, also etwa $2\frac{1}{2}$ mal mehr als die berechnete Menge des letzteren. Das Metall wurde in kleinen Stücken auf einmal zugefügt, die Reaction zunächst durch Abkühlen gemässigt und gegen Ende der Operation, das in etwa 3—4 Stunden eintritt, durch gelindes Erwärmen unterstützt. Bei Anwendung von trockenem (über Natrium destillirtem) Essigäther und von seiner Kruste durch Abschaben entledigtem Metall erhält man so eine vollkommen klare Lösung, die langsam erstarrt. — Zu dieser ward Chloroform durch einen Scheidetrichter allmählich hinzugefügt, in der dem Natrium entsprechenden oder dieselbe etwas übersteigenden Menge. Es entsteht zunächst lebhaftes Aufwallen und Sieden, indem Chlornatrium massenhaft ausgeschieden wird. Zuletzt wird auch diese Reaction durch Erwärmen zu Ende geführt.

Die Destillation lieferte ausser überschüssigem Essigäther und Chloroform nur dreibasischen Ameisensäureäther, dessen Bildung sich voraussehen liess, da nach den Mittheilungen aller früheren Beobachter Natriumäthylat zu den Reactionsprodukten des Natriums auf Essigäther gehört. Dieser Aether ward an seinem Siedepunkt (150°) sowie daran erkannt, dass er durch Verseifung mit Kali nur reichliche Mengen Carbonat lieferte. Das wesentliche Reactionsprodukt liess sich durch Destillation nicht gewinnen. Wir wurden seiner habhaft, indem wir, ohne vorher zu destilliren, das Gemenge von Aethern mit einem Ueberschuss von Natronlauge vorsichtig so lange kochten, bis auf Zusatz von Säuren eine herausgenommene Probe kein öliges Produkt mehr fallen liess. Nach vollendeter Verseifung entstand mit Salzsäure darauf ein reichlicher Niederschlag gelblich gefärbter Flocken, die in viel kochendem Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt wurden. Beim Erkalten schied sich die Substanz in farblosen dünnen Nadeln aus. Dieselbe erwies sich als eine starke Säure, die nicht nur in Alkali löslich und daraus fällbar, sondern auch fähig ist, beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung mit Baryumcarbonat Kohlensäure auszutreiben und ein leicht lösliches Baryumsalz zu bilden. Dieses diente zu ihrer vollständigen Reinigung und zur Darstellung anderer Salze. Die Ausbeute war keine geringe, an Gewicht der Hälfte des angewandten Natriums gleich.

Die ausgeführten Analysen ergaben nun das Verhältniss vom Wasserstoff zum Kohlenstoff viel geringer, als es den oben angeführten Formeln entsprechen würde. Sie mussten von vornherein zu der Einsicht führen, dass bei der Reaction Wasser ausgetreten sei. Sechs übereinstimmende Kohlenwasserstoffbestimmungen der Säure und des Baryumsalzes, sowie übereinstimmende Metallbestimmungen des letzteren, des Kaliumsalzes, Calciumsalzes, Silbersalzes und Kupfersalzes führen unabweislich zu der Formel $C_9 H_8 O_3$ und zu der Einsicht, dass diese Säure zweibasisch ist.

Mit Eisenchlorid giebt sie eine röthlich-violette, mit Ferrosalzen eine röthliche Färbung. Diese Erscheinung stimmt mit manchen aromatischen Körpern überein. Eine entscheidende Reaction sollte jeden Zweifel über die Natur der Säure bald beseitigen. Das Baryumsalz ward mit Kalk destillirt und lieferte grosse Mengen eines phenolartig riechenden Oeles, welches mit Eisenchlorid eine blaue Farbe erzeugte. Nach einmaliger Rectification ging die Hauptmenge des Productes genau und vollständig bei 200° über, indem der Quecksilberfaden eines Thermometers von Hrn. Dr. Geissler in Bonn, dessen Scala bei 85° beginnt, vollständig von Dampf umgeben war.

Dieser Siedepunkt entspricht denjenigen, welche für das Metakresol (195—200°) und für das Parakresol (198°) angegeben worden sind. Analyse und Dampfdichte bestätigten, dass hier reines Kresol vorlag, von dem wir bei einer trocknen Destillation mehr als $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge erhielten. Die Zusammensetzung der Säure wird demnach durch folgende Formel ausgedrückt:



Dieselbe unterscheidet sich von derjenigen der Uvitinsäure durch eine Hydroxylgruppe, welche den Platz eines Wasserstoffatoms in der letzteren einnimmt, und dieselbe ist demnach als

Oxyvitinsäure

zu bezeichnen. Ob sie durch Reduction in Uvitinsäure oder eine der ihr isomeren Xylidinsäure oder Isuvitinsäure übergeht, ist noch nicht untersucht worden. Wenn man die verhältnissmässig grosse Uebereinstimmung zwischen den Eigenschaften der neuen Säure und ihren Salzen einerseits mit denen der Uvitinsäure und den Uvitinaten andererseits beachtet, wie sie die HH. Fittig und Furtenbach¹⁾ beschrieben haben, so möchte man das erstere für wahrscheinlich halten.

Wie die Uvitinsäure ist die Oxyvitinsäure in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, löslicher noch in Alkohol und in Aether. Ihr Schmelzpunkt ist unbestimmbar. Gegen 290° tritt gleichzeitig Weichwerden, theilweise Sublimation, Bräunung und Kresolgeruch auf.

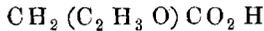
Ihre Salze mit Alkalien sind sehr löslich und undeutlich krystallisirt. Sie bräunen sich an der Luft. Ihrem Kaliumsalz kommt die Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{K}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ zu. Ihr Baryumsalz $\text{C}_9\text{H}_6\text{BaO}_5 + 1\frac{1}{2}\text{ aq.}$ krystallisirt in mikroskopischen Nadeln und nimmt leicht eine gelbliche Färbung an. Von seinem Krystallwasser entweichen $\frac{2}{3}$ bei 125°, der Rest bei 150°. Es ist in Alkohol löslich. Derselben Zusammensetzung entspricht das krystallinische Calciumsalz $\text{C}_9\text{H}_6\text{CaO}_5$

¹⁾ Fittig und Furtenbach, Ann. Ch. Pharm. 147, S. 292.

+ $1\frac{1}{2}$ aq. Das käsige, nach längerem Stehen schleimige Silbersalz $C_9 H_6 Ag_2 O_3$ ist bisher nur amorph erhalten worden und ist nicht völlig unlöslich in Wasser. Das amorphe Kupfersalz $C_9 H_6 Cu O_3$ ist grünlich-gelb bis grünlich-grau und in Wasser sehr schwer löslich.

Mit Bleinitrat bildet das oxyvitinsäure Baryum einen weissen amorphen, mit Eisenchlorid einen braunvioletten Niederschlag; dagegen verursachen Lösungen von Quecksilbersublimat und von Chlorzink in verdünnten Lösungen des Baryumsalzes keine Fällungen. Zu erinnern ist ferner daran, dass ebenso wie oxyvitinsäure Salze bei der Destillation Kresol liefern, aus vitinsäurem Baryum durch Hrn. Baeyer ¹⁾ Toluol erhalten worden ist.

Um die Bildung der Oxyvitinsäure aus Acetylessigäther zu erklären, drängt sich die Annahme auf, dass das Chloroform nicht mit drei, sondern nur mit zwei Molekülen des letzteren in Wirkung tritt. So erklärt sich zunächst, dass 9 Kohlenstoffatome in dem Reactionsprodukte mit einander verkettet sind, da die Acetessigsäure



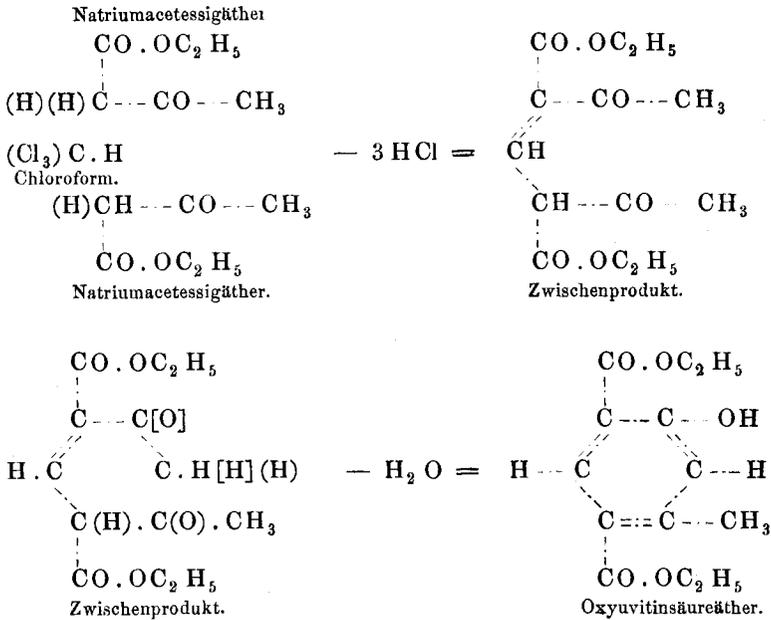
4 Kohlenstoffatome enthält. Es scheint auf den ersten Blick hierzu nothwendig anzunehmen, dass 2 Moleküle Acetessigäther 3 Atome Natrium, also das eine der beiden Moleküle des Aethers 2 Atome Natrium aufgenommen hat. Nach den neuesten Untersuchungen von Hrn. Wislicenus ²⁾ ist nun allerdings die Annahme nicht mehr zulässig, dass von vornherein ein Molekül des Aethers zweimal natriirt wird. Wohl aber hat Hr. Geuther bereits 1868 nachgewiesen ³⁾, dass Essigäther durch Natriumalkoholat in Natriumacetessigäther übergeht, und Hr. Wislicenus hat dies in Bezug auf Acetessigäther neuerdings ausser Frage gestellt. Da nun die Bildung von Natriumäthylat und Natriumacetessigäther nebeneinander verläuft, hat es demnach keinerlei Schwierigkeit, den Eintritt eines zweiten Natriumatoms während der Reaction in den Aether anzunehmen. Uebrigens beweist die Reaction des Chloroforms auf Anilin ⁴⁾, dass das erstere fähig ist, durch Natrium unersetzten Wasserstoff (wenigstens in einem alkalischen Medium) fortzunehmen. Wir lassen es deshalb in dem folgenden Schema unentschieden, ob von den 3 Wasserstoffatomen, welche mit Chlor austreten, alle oder nur 2 durch Natrium ersetzt waren. Indem wir diejenigen Atome einklammern, welche als Salzsäure (resp. Chlornatrium) und als Wasser austreten (resp. in Hydroxyl verwandelt werden) drücken wir die Reaction in folgenden zwei Stadien aus:

¹⁾ Baeyer Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 119.

²⁾ Wislicenus diese Ber. VII, S. 688.

³⁾ Geuther, Jen. Zeitschr. 14, S. 214. Zeitschr. Chem. 1868, S. 652. Jahrbesber. 21, S. 512.

⁴⁾ A. W. Hofmann Ann. Ch. Pharm. 144, S. 114.



Durch Umwandlung des Sauerstoffs einer Acetylgruppe in Hydroxyl entsteht die Oxyssäure, deren Hydroxyl zum Methyl die Stellung 1:3 einnimmt. Das durch ihre Zersetzung entstehende Kresol müsste also Metakresol sein, und in der Fortsetzung unserer Arbeit wird dieser Punkt einer Prüfung unterworfen werden. Dass wir dieselbe veröffentlichen, obgleich diese und andere naheliegende Fragen noch ihre Lösung erwarten, wird gewiss berechtigt erscheinen, wenn beachtet wird, dass ein unserem Felde nahe liegendes Gebiet kürzlich von anderer Seite durch Untersuchungen energisch in Angriff genommen worden ist, über welche verschiedene Ergebnisse und zahlreiche vorläufige Mittheilungen in dem 9ten Hefte der diesjährigen Berichte erschienen sind ¹⁾).

Was oben bereits angedeutet wurde, dass diejenigen Körper, welche zum Chloroform in naher Beziehung stehen, sich dem Natriumacetessigäther gegenüber ähnlich verhalten werden, haben wir vollständig bewährt gefunden. Mit Tetrachlorkohlenstoff und Chlorpikrin, mit den Chloralen, mit Trichloressigäther und Trichlorallyl geht Natriumessigäther Reactionen ein, welche greifbare Resultate und voraussichtlich mancherlei Aufschlüsse liefern, über die wir uns weitere Mittheilungen vorbehalten.

Möge es schliesslich verstattet sein, noch darauf hinzuweisen, dass

¹⁾ Wislicenus a. a. O.

die Bildung der Oxuvitinsäure mit Wahrscheinlichkeit einiges Licht auf eine Verbindung wirft, welche bisher unerklärt geblieben ist. Unter den Substanzen, mit welchen die angeführten Arbeiten von Hrn. Geuther die Chemie bereichert haben, befindet sich eine von ihm genau studirte Säure, die Dehydracetsäure $C_6H_8O_4$. Nachdem die eben beschriebenen Versuche nachgewiesen haben, dass der Natriumacetessigäther leicht in Säuren der aromatischen Reihe übergeht, liegt es nahe, auch die Dehydracetsäure als eine solche aufzufassen. Ihre einbasische Natur lässt dann für sie nur eine der beiden folgenden Formeln annehmbar erscheinen:



Die letztere würde sie mit Orsellinsäure isomer erscheinen lassen, während die erstere sie in nahe Beziehung zum Vanillin¹⁾ setzt. Obgleich wir noch nicht im Stande gewesen sind, die Richtigkeit dieser Anschauung der Prüfung zu unterwerfen, erschien uns dieselbe doch hinreichend wahrscheinlich, um ihre Anführung an dieser Stelle zu rechtfertigen.

270. Julius Thomsen: Die Neutralisationsphänomene und die Basicität der arsenigen Säure in wässriger Lösung.

(Eingegangen am 4. Juli.)

Während die Arsensäure und die Phosphorsäure sich als völlig analoge Körper herausstellen, man mag die thermischen Neutralisationsphänomene oder die Zusammensetzung ihrer Salze betrachten, verhalten sich die phosphorige und die arsenige Säure als ganz verschiedene Verbindungen. Die Zusammensetzung der Salze der phosphorigen Säure lassen den zweibasischen Charakter dieser Säure bestimmt hervortreten, und die von mir vor 4 Jahren publicirten Untersuchungen (Pogg. Ann. 140, S. 107) über die Neutralisationsphänomene dieser Säure zeigen ebenfalls entscheidend den zweibasischen Charakter des Moleküls PO_3H_3 . Dagegen ist die Zusammensetzung der arsenigsauren Salze von derjenigen der phosphorigen Säure ganz verschieden, und meine Untersuchung über die Neutralisationsphänomene der arsenigen Säure, deren Resultate ich hier mittheilen werde, zeigen ganz bestimmt, dass das Molekül As_2O_3 in wässriger Lösung eine zweibasische Säure bildet, und dass ein der phosphorigen Säure entsprechendes Hydrat AsO_3H_3 , falls ein solches existiren sollte, nur als einbasische Säure zu betrachten sei.

¹⁾ Tiemann und Haarmann, diese Ber. VII, S. 608.