

5. Die erhaltenen Resultate sind demnach bei der Temperatur von 18°:

Lösungswärme	{	(As ³ O ³ , Aq) = - 7550 ^c
		(As ² O ⁵ , Aq) = + 6000
		(As O ⁴ H ³ , Aq) = - 400
		(As ² O ⁷ H ⁴ , Aq) = + 1300
Hydratbildung	{	(As ² O ⁵ , 2 H ² O) = 4710
		(As ² O ⁵ , 3 H ² O) = 6800
Bildungswärme der Anhydride	{	(As ² , O ³) = 154590
		(As ² , O ⁵) = 219400
Bildungswärme der Säuren des Arsens in wässriger Lösung	{	(As ² , O ³ , Aq) = 147040
		(As ² , O ⁵ , Aq) = 225400
		(As, O ⁴ , H ³ , Aq) = 215240
		(As ² O ³ Aq, O ²) = 78360

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1874.

287. Aug. Kekulé: Ueber das Orthokresol und einige andere Körper der Orthoreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 15. Juli.)

In einer Mittheilung, die ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Prof. Fleischer veröffentlicht habe, wurde angegeben, dass das mit dem Thymol isomere Carvacrol bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid ebenfalls Propylen abspaltet und einen phenolartigen Körper erzeugt, den wir damals schon für Kresol hielten. Obgleich mit Sicherheit erwartet werden konnte, das Carvacrol werde, da in ihm die Seitenketten sich in Parastellung befinden, und da das isomere Thymol Metakresol erzeugt, diejenige Art von Kresol liefern, die nach der jetzt gebräuchlichen Nomenklatur als Orthokresol bezeichnet wird, so habe ich es doch für nöthig gehalten, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

Schon bei dem ersten Versuch erhielt ich ein festes Kresol, während das Orthokresol als flüssig beschrieben wird; die nach Kolbe's Methode dargestellte Kresotinsäure schmolz bei etwa 161°, während Engelhardt und Latschinoff den Schmelzpunkt der aus Orthokresol entstehenden Kresotinsäure zu 114° angeben. Die Benzoylverbindung meines Kresols war flüssig, und bei anhaltendem Schmelzen mit Kalihydrat wurde Salicylsäure erhalten. So war ich veranlasst, das Orthokresol aus Orthotoluidin darzustellen. Ich bereitete dieses in völlig reinem Zustande nach der von Schad angegebenen Methode aus einem Rohmaterial, welches ich der Freigebigkeit des Hrn. Wei-

ler in Cöln verdanke. Meine Versuche ergaben, dass die seitherigen Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Orthokresols und seiner Abkömmlinge in wesentlichen Punkten unrichtig sind. Das Orthokresol selbst, welches seither nicht fest erhalten worden ist, erstarrt leicht und schmilzt erst bei $31-31.5$; sein Siedepunkt liegt bei $185-186^{\circ}$, während Engelhardt und Latschinoff $188-190^{\circ}$ angeben. Zu seiner Reinigung habe ich mich mit grossem Vortheil des Carmichael'schen Saugapparates bedient. Die Benzoylverbindung bleibt selbst bei starker Abkühlung flüssig. Die Orthokresotinsäure schmilzt nicht bei 114° , sondern bei $163-164^{\circ}$.

Da ich zur Anstellung der eben erwähnten Versuche doch einmal reines Orthotoluidin dargestellt hatte, so habe ich es für geeignet gehalten, das Orthojodtoluol von Neuem darzustellen und der Oxydation zu unterwerfen. Man erinnert sich, dass Körner aus einem flüssigen Toluidin, welches er durch Reduction des aus festem Bromtoluol entstehenden Nitroderivats erhalten hatte, und welches er für identisch mit Rosenstiehl's Pseudotoluidin (Orthotoluidin) hielt, ein Jodtoluol darstellte, welches bei Oxydation mit chromsaurem Kali eine bei 172.5 schmelzende Jodbenzoësäure lieferte, die durch Schmelzen mit Kali in die zur Metareihe gehörige Oxybenzoësäure umgewandelt werden konnte. Wroblevsky zeigte später, dass beim Nitriren des Bromtoluols zwei isomere Nitroderivate entstehen; er erhielt durch Reduction zwei isomere Bromtoluidine, führte aber seine Versuche nicht bis zur Darstellung der isomeren Toluidine selbst durch. Dabei erklärte er es für wahrscheinlich, dass Körner mit einem Gemenge von zwei isomeren Körpern gearbeitet habe. Andererseits geben Beilstein und Kuhlberg an, aus flüssigem Toluidin (Orthotoluidin) entstehe ein bei 204° siedendes Jodtoluol, welches bei Oxydation mit chromsaurem Kali keine Säure liefere, sondern grösstentheils verbrannt werde.

Meine Versuche ergaben Folgendes. Aus Orthotoluidin kann mit grosser Leichtigkeit ein Jodtoluol erhalten werden, welches bei $205-205.5$ siedet (211° , wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampf). Bei Oxydation mit Salpetersäure (die ich statt des chromsauren Kalis anwandte, weil sie in derartigen Fällen meistens nettere Resultate liefert) entsteht die bei $156-157^{\circ}$ schmelzende Orthojodbenzoësäure, die beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure erzeugt. Aus demselben Jodtoluol kann zwar nicht, oder wenigstens nicht vortheilhaft, durch die von mir angegebene synthetische Methode, aber doch nach der Methode von Wurtz eine Toluylsäure erhalten werden, die bei 102.5 schmilzt, also Orthotoluylsäure ist.

Alle Uebergänge verlaufen völlig glatt, und die Zusammengehörigkeit aller erwähnten Körper unterliegt offenbar keinem Zweifel.