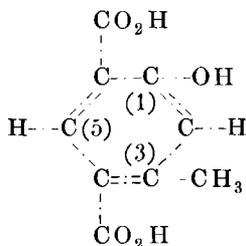


262. A. Oppenheim und S. Pfaff: Die Oxyvitinsäure und ihr Kresol.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCL; vorgetragen in der Sitzung von
Hrn. Oppenheim.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ erwähnten wir, dass mit ähnlicher Lebhaftigkeit wie das Chloroform auch andere Polychloride auf Natrium-acetessigäther einwirken. Wir haben nunmehr die Einwirkung des Chlorals, des Trichloressigäthers und des Tetrachlorkohlenstoffs genau verfolgt und wir können das beobachtete Resultat kurz dahin zusammen fassen, dass alle diese Substanzen mit dem Natriumderivat des Essigäthers Oxyvitinsäure bilden. Nicht nur die charakteristische Eisenreaction, sondern auch genau stimmende Analysen der gewonnenen Säuren und Barytsalze lassen darüber keinen Zweifel. Für das Chloral ist das Resultat leicht verständlich, da die Einwirkung in einem alkalischen Medium vor sich geht, welche das Reagenz in Chloroform und Ameisensäure spaltet. Dass auch die beiden anderen der oben genannten Chloride dasselbe Endprodukt liefern, kann nur auf der Zerstörung eines ursprünglich gebildeten höher organisirten Moleküls beruhen. Wir gelangen zum Verständniss der Reactionen mit Zugrundelegung der früher gegebenen Formel²⁾ der Oxyvitinsäure, auf welche uns die Bildung derselben hingeführt hatte:



Bedeutet hier das mit der Ziffer (5) bezeichnete Kohlenstoffsymbol, das aus dem Chloroform HCCl_3 entstammende Atom Kohlenstoff, welches seiner 3 Atome Chlor beraubt, mit einem Atom Wasserstoff in den Benzolring eintritt, so muss, wenn nicht Chloroform, sondern Trichloressigäther in ähnlichem Sinne einwirkt, das Kohlenstoffatom (5) statt eines Atoms Wasserstoff vielmehr die Gruppe COOC_2H_5 tragen, welche im Trichloressigäther mit CCl_3 verbunden ist. Man begreift nun aus bekannten Analogien leicht, weshalb bei der Verseifung mit Kali CO_2 abgespalten und von der Seitenkette COOH nur mehr H übrig bleibt: weshalb also mit anderen Worten statt einer dreibasischen Säure wiederum Oxyvitinsäure entsteht. Ganz ähnlich

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 929.

²⁾ Diese Ber. VII, S. 934.

erklärt sich die Bildung dieser Säure aus Tetrachlorkohlenstoff C Cl_4 , welche im geschlossenen Rohr bei 150° erfolgt. Hier würde bei analog verlaufender Reaction der Kohlenstoff (5) zunächst noch ein Chloratom übrig behalten, welches bei Anwesenheit von Natriumacetessigäther an Natrium gebunden und durch den Rest jenes complicirten Aethers ersetzt wird. Auch hier wird nun, um so leichter, sei es bei der Entstehung, sei es bei der Verseifung, die lange Seitenkette abgerissen und durch H ersetzt.

Wäre es möglich, die entstehenden Aether selbst zu isoliren, so würden wir im Falle der Reaction von Trichloressigäther wohl den

dreibasischen Aether $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ $\begin{matrix} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{O H} \\ | \\ (\text{C O O C}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix}$ erhalten haben. Es ist dies

bisher nicht gelungen. Schon die Aether der Oxyvitinsäure sind sehr zersetzlich und wir haben uns den Methyläther derselben

$\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ $\begin{matrix} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{O H} \\ | \\ (\text{C O O C H}_3)_2 \end{matrix}$ nur dadurch verschaffen können, dass wir das

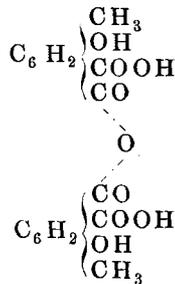
entsprechende Silbersalz mit Jodmethyl und völlig entwässertem Aether im geschlossenen Rohr bei 100° digerirten. Jede Spur von Wasser bildet Säure zurück. Es gelang deshalb nicht den Aether dadurch zu bilden, dass wir die Säure in absolutem Alkohol lösten und Salzsäure einleiteten. Der Oxyvitinsäuremethyläther krystallisirt in gelblichen, mehrere Millimeter langen, trapezförmigen Tafeln, die ohne einen eigentlichen Siedepunkt zu haben, zwischen 200 und 300° sublimiren und vor der Sublimation bei 108° , nachher bei 105° schmelzen.

Unser nächstes Bestreben war, das Verhältniss der Oxyvitinsäure zu den bisher bekannten Uvitinsäuren kennen zu lernen, wenn es erlaubt ist, mit diesem allgemeinen Namen die Gruppe isomerer Säuren zu bezeichnen, welche die nächst höherer Homologen der Phthalsäuren sind, und von denen drei bisher vorliegen. Es handelt sich also um Versuche die Hydroxylgruppe der Oxyvitinsäure durch Wasserstoff zu ersetzen. Dies direct durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure zu thun, scheidet an der verharzenden Einwirkung, welche dies Reagens auf unsere Substanz ausübt, wenn man dieselbe mit einer gesättigten Jodwasserstofflösung im zugeschmolzenen Rohr erwärmt.

Wir versuchten darum durch Chlorphosphor zunächst eine Chlorovitinsäure zu bilden. Oxyvitinsäure ward mit Phosphorpentachlorid (im Molekularverhältniss von 1 Säure zu 3PCl_5) in geschlossenen Röhren verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Mehrstündiges Erhitzen auf 180° scheint die Reaction zu vollenden. Bei 220° findet bereits Abspaltung von Kohlensäureanhydrid und häufig Zerschmettern der Röhren statt. Wir erhielten Chloride, welche bei Versuchen sie

zu destilliren verkohlt wurden und die wir deshalb mit Wasser durch Kochen zersetzten. Es schied sich hierbei eine farblose, schwer lösliche, chlorfreie Säure ab, die nichts anderes, als Oxyvitinsäure war. Auch bei den höchsten Temperaturen, die angewendet werden konnten, war also die Hydroxylgruppe durch Chlor nicht ersetzt worden.

In den Mutterlaugen blieb bei anderen Versuchen eine neue Substanz zurück. Bei passender Concentration schied sich dieselbe plötzlich beim Sinken der Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 40° in prachtvollen, langen, dem Caffeïn ähnlichen, farblosen Nadeln ab, welche die ganze Flüssigkeit durchzogen. Auch diese Substanz erwies sich als eine chlorfreie Säure. Ihre Analyse und die ihres Barytsalzes lassen wenig Zweifel, dass hier das erste Anhydrid der Oxyvitinsäure vorlag, entstanden aus zwei Molekülen der letzteren durch Abspaltung von einem Molekül Wasser, also eine Anhydrooxyvitinsäure:



Zwei Barytbestimmungen stimmen mit dieser Formel sehr genau überein. Eine Verbrennung ergab etwas zu wenig Kohlenstoff und es hat bei den äusserst geringen Ausbeuten bisher leider an Material für ihre Wiederholung gefehlt.

Stellte sich somit heraus, dass die bewährtesten Mittel, um die Hydroxylgruppe unserer Säure durch Wasserstoff oder Chlor zu ersetzen, erfolglos blieben, so fühlten wir uns um so mehr verpflichtet, mit aller Genauigkeit das Kresol zu studiren, welche durch trockene Destillation des oxyvitinsäuren Baryums mit Aetzbaryt oder Kalk entsteht.

Die Derivate der drei isomeren Kresole sind bisher nur sehr unvollständig beschrieben worden; am vollständigsten die Sulfosäuren durch Engelhard und Latschinoff, Schäfer und Hayduck, und die Nitrosulfosäuren durch Armstrong und Field, sowie Nitrokresole durch Wichelhaus, Pechmann u. A. Handelt es sich, wie in unserem Falle darum, die Identität eines Kresols festzustellen, so haben diese Derivate jedoch einen schwerwiegenden Nachtheil. Bei Einführung von neuen Gruppen können aus demselben Kresol verschiedene isomere Substanzen entstehen, welche das Urtheil leicht irre

führen würde. Wir sahen uns deshalb nach solchen Derivaten um, welche diese Gefahr nicht darbieten können und entschlossen uns das Kresol in eine Oxybenzoësäure zu verwandeln. Durch directe Oxydation seiner Methylgruppe, sei es mit schmelzendem Kali, sei es durch Behandeln mit verschiedenen Oxydationsmitteln, die es verharzen, gelang es nicht, diesen Plan auszuführen; doch erreichten wir das Ziel auf indirecten Wegen, die uns das Studium weiterer Derivate des Kresols verstatteten.

Wir stellten aus dem reinen Kresol mit Jodmethyl, Methylalkohol und Aetzkali, Methylkresoläther; mit Jodäthyl, Aethylalkohol und Aetzkali, Aethylkresoläther her. Wir überzeugten uns durch Analysen und Dampfdichtebestimmungen von der Reinheit der in theoretischen Mengen erhaltenen Produkte. Die Siedepunkte dieser Aether der verschiedenen Kresole liegen einander sehr nahe. Dennoch ergibt sich aus einem Blick auf die umstehende Tabelle, dass unser Aethylkresoläther mit der Metaverbindung im Siedepunkt am genauesten übereinstimmt.

Der Methyläther ward hierauf oxydirt indem er (andere Oxydationsmethoden gaben schlechte Resultate) mit der berechneten Menge übermangansäuren Kalis (1 Th. in 40 Th. Wasser) digerirt ward. Wir erhielten so eine reichliche Ausbeute von farbloser Methoxybenzoësäure, die bei hoher Temperatur unzersetzt destillirt und vor und nach der Destillation denselben Schmelzpunkt 106° zeigte, indem das Geissler'sche Thermometer, dessen Scala bei 85° beginnt, bis zum Schmelzpunkt in der Flüssigkeit (Glycerin oder Schwefelsäure) steckte. Bei wiederholtem Umkrystallisiren blieb derselbe unverändert. Zwei genaue Analysen wiesen die Reinheit der Säure nach. Da dieser Schmelzpunkt mit keinem der angeführten Punkte stimmt, wurde die Darstellung der Methoxybenzoësäure viermal wiederholt. Dazu wurden 3 zu verschiedenen Malen dargestellte Kresole in den Methyläther verwandelt, und jeder Aether für sich oxydirt. Das Oxydationsgemenge ward verringert, weil wir fürchteten, dass vielleicht bei zu lebhafter Oxydation der Methoxybenzoësäure geringe Mengen Oxybenzoësäure beigemischt sein könnten, welche den Schmelzpunkt erhöhen würden. Der Schmelzpunkt trat nie aus den Grenzen 105 bis 107° heraus bei Anwendung dreier Geissler'scher Thermometer, deren feste Punkte geprüft und richtig befunden waren. Es ward das Kalksalz dargestellt und in mehreren Millimeter langen Prismen schön krystallisirt erhalten. Die Wasser- und Kalkbestimmung wies ihm die Formel $[C_6H_4(OCH_3)COO]_2Ca + 4H_2O$ an. Aus diesem Kalksalz abgeschieden, stellte die Säure schön perlmutterglänzende Schuppen dar. Ihr Schmelzpunkt lag auf's Neue zwischen 106 und 107° . An der Reinheit der Substanz und der Richtigkeit ihren Schmelzpunktes konnten wir jetzt nicht wohl mehr zweifeln. Wir

Vergleichende Übersicht von isomeren Kresolderivaten und Derivaten der Oxynvinsäure.¹⁾

	Ortho (1:2)	Meta (1:3)	Para (1:4)	aus Oxyvin- tinsäure
Kresol $C_6H_4CH_3$ OH	F. 31—31 ^o .5 ⁽²⁾ S. 185—186 ^o (2)	F. — S. 194—200 ^o (3)	F. 36 ^o S. 198 ^o (4)	F. — S. 201 ^o
Kresotinsäure $C_6H_3CH_3$ CO ₂ H	F. 163—164 ^o (2) S. —	F. 168—174 ^o (3) (5) S. —	F. 147—150 ^o (3) S. —	F. 177 ^o S. —
Kresolmethyläther $C_6H_4OCH_3$ CH ₃	F. — S. 174 ^o (6)	F. — S. —	F. — S. 174 ^o (7)	F. — S. 175—176 ^o
Kresoläthyläther $C_6H_4OC_2H_5$ CH ₃	F. — S. —	F. — S. 188—191 ^o (3)	F. — S. 186—188 ^o (4)	F. — S. 191—192 ^o
Methyloxybenzoës. $C_6H_4OCH_3$ CO ₂ H	F. 98 ^o .5 (6) S. —	F. 95 ^o (2) (9) S. —	F. 188 ^o .5—185 ^o (10) S. —	F. 106—107 ^o S. —
Aethyloxybenzoës. $C_6H_4OC_2H_5$ CO ₂ H	F. 19 ^o .5 (11) S. —	F. 137 ^o (12) S. —	F. 195 ^o (13) S. —	F. 137 ^o S. —
Oxybenzoës. $C_6H_4CO_2H$ OH	F. 155—156 ^o (14) S. —	F. 200 ^o (15) (14) S. —	F. 210 ^o (14) S. —	F. 201 ^o .9 S. —

(1) F. bedeutet die Temperatur des Flüssigwerdens; S. die Temp. des Siedens.

(2) Kekulé, d. Ber. VII, 1007.

(3) Engelhardt u. Latschinoff. Ztschr. f. Ch. 1869, 623.

(4) Fuchs, d. Ber. II, 623.

(5) Biedermann u. Pike, dies. Ber. VI, 323.

(6) Körner, Jäbb. 1867, 326.

(7) Cannizaro und Körner, Gazz. Chim. Ph. 1872, 65

(8) Gräbe, Ann. Ch. Ph. 189, 134.

(9) Gräbe u. Schulzen, Ann. Ch. Ph. 142, 350.

(10) Oppenheim und Pfaff, vgl. folgende Mittheilung.

(11) Kraut, Ann. Ch. Pharm. 150, 1.

(12) Heintz, desgl. 153, 126.

(13) Ladenburg, dgl. 141, 241

(14) Vgl. Wöhler's Grundriss, 9. Aufl. v. Fittig u. Fehling's Handwörterb. Bd. I, 1071 u. 1078.

(15) Barth, Ann. Ch. Ph. 159, 230.

schmolzen nun 5 Grm. derselben mit der vierfachen Menge Aetzkali und etwas Wasser bis das Schäumen nachliess, lösten die Schmelze in Wasser und schieden mit Salzsäure daraus mehr als zwei Gramm einer farblosen Säure ab.

Dieselbe erwies sich durch Analyse als reine Oxybenzoësäure und ihr Schmelzpunkt 200° stimmt völlig mit dem für Metaoxybenzoësäure von Barth¹⁾ angegebenen überein. Da unser Thermometer nur bis ca. 110° in der Flüssigkeit steckte, muss eine Correction von 1.9° hinzugefügt werden. Der wahre Schmelzpunkt wäre danach also 201.9° .

In derselben Weise wie der Methyläther ward nun auch der Aethylkresoläther oxydirt. Er lieferte eine reichliche Ausbëute von Aethyloxybenzoësäure, deren Schmelzpunkt 137° genau mit der Angabe von Heintz²⁾ übereinstimmt, und diese Uebereinstimmung ist um so werthvoller, als die Schmelzpunkte der drei isomeren Aethyloxybenzoësäuren sehr beträchtlich von einander abweichen.

Zum Ueberfluss ward endlich noch das Kresol nach Kolbe's Methode durch Sättigung mit Kali und Ueberleiten von CO_2 über die getrocknete Masse bei 200° in Kresotinsäure verwandelt, wengleich dieses Derivat die oben bezeichnete Gefahr nicht ausschliesst. Die Ausbeute war eine sehr befriedigende und nach wiederholtem Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle zeigte die durch Analyse als rein erkannte Kresotinsäure den corrigirten Schmelzpunkt 177° (gefunden 176°). Derselbe kommt dem nicht ganz genau bestimmten Schmelzpunkt der von Engelhardt und Latschinoff³⁾ aus Metacresol dargestellten Säure ($168-173^{\circ}$) sehr nahe, noch näher dem von Biedermann⁴⁾ und Pike bestimmten Punkt 174° und wie Hr. Biedermann uns freundlichst mittheilte, hat eine später dargestellte Säure auch ihm den Schmelzpunkt 176° ergeben.

Ziehen wir sonst noch in Betracht, dass der Siedepunkt unseres Kresols sehr constant bei 201° liegt, während Engelhardt und Latschinoff den des Metakresols höher als den der beiden Isomeren bei $195-200^{\circ}$ angeben, dass ferner bei -20° unser Kresol nicht fest wird, eine Eigenschaft, die ebenfalls die Metaverbindung zu charakterisiren scheint, so liegen eine so beträchtliche Anzahl nicht zu bezweifelnder Gründe vor, dass ihr Zusammentreffen die Identität unseres Kresols und des Metakresols mit einer Sicherheit feststellen, wie sie mit den heute zu Gebote stehenden Mitteln nur erreichbar ist.

Der Umstand, dass alle von uns beschriebenen Darstellungen mehrfach wiederholt wurden und identische Resultate lieferten, beweist

1) Ann. Chem. Pharm. 159, 280.

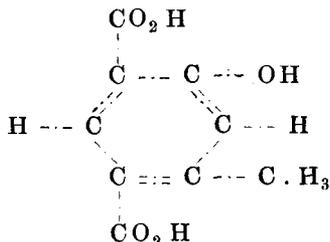
2) Ann. Chem. Pharm. 153, 333.

3) Zeitschrift für Chemie 1869, S. 623.

4) Diese Berichte VI, S. 323.

ferner, dass aus der Oxyvitinsäure durch Kohlensäureabspaltung nur ein einziges Kresol, Metakresol, entsteht, und dass diese Zersetzung deshalb geeignet ist, Licht auf die Constitution der Oxyvitinsäure zu werfen.

Die von uns früher aus der Bildung derselben abgeleitete und damals als hypothetisch bezeichnete Formel:



gewinnt durch die vorliegende Untersuchung eine Stütze, insofern in dieser Formel die Gruppen OH und CH₃ in der That die Stellung 1:3 einnehmen. Die beiden Carboxylgruppen müssen danach mit den Kohlenstoffatomen 4 und 6 in Verbindung stehen. Da aber die Bildung der Uvitinsäure Böttinger¹⁾ mit Recht darauf geführt hat, in ihr der Methylgruppe und den Carboxylgruppen die wahrscheinliche Stellung 1:3:5 zuzuschreiben, so folgt, dass die Oxyvitinsäure, die Oxysäure nicht der Uvitinsäure, sondern einer mit ihr isomeren Säure ist. Ueber weitere Derivate der Oxyvitinsäure und über Einwirkung anderer Polychloride auf Natriumessigäther behalten wir uns Mittheilungen vor.

Möge es verstattet sein, die Zuverlässigkeit der gewonnenen Resultate noch durch die Angabe klar zu stellen, dass für die beschriebenen Versuche 150 Grm. reines Kresol aus etwa 800 Grm. rohem Barjtsalz und 360 Grm. Kalksalz gewonnen und verwendet worden sind.

263. A. Oppenheim und S. Pfaff: Der Schmelzpunkt der Anissäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLI; vorgez. in d. Sitzung v. H. Oppenheim.)

Wenn die vorhergehende Mittheilung den Nachweis geführt hat, dass die darin beschriebene Methoxybenzoësäure eine reine Substanz ist, dass sie den Schmelzpunkt 106—107° hat und dass sie der Metareihe angehört, so muss die Abweichung dieses Schmelzpunktes von dem bisher angeführten, 95°, zu einem von zwei Schlüssen führen. Entweder wir müssen uns der Mode fügen, welche unter Andern Hr. Fittica einzuführen bestrebt ist, aus einer unerklärten Differenz in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, S. 262.