

Vergleichen wir die eben beschriebenen Salze der durch Nitrirung von Orthosulfiphenol erhaltenen Nitrophenolsulfisäure mit den entsprechenden Salzen der durch Sulfurirung von Paranitrophenol von Post (diese Ber. V, 852) erhaltenen Säure von derselben empirischen Zusammensetzung, so sehen wir sofort, dass wir es auch mit zwei vollkommen identischen Säuren hier zu thun haben, dass also bei der Nitrirung von Orthosulfiphenol der Wasserstoff der sogenannt-Parastelle durch die Nitrogruppe vertreten worden ist, während umgekehrt bei der Sulfurirung von Paranitrophenol die Sulfigruppe den Wasserstoff der sog. Orthostelle verdrängt hat, welche Thatsachen ja auch mit den von Hübner (diese Ber. VIII, 873) aufgestellten Gesetzmässigkeiten in Einklang stehen. — Meine Angaben weichen nur in zwei Punkten von denen Post's ab. Das von mir erhaltene Bariumsalz hat 2 Mol. Krystallwasser, während das von Post dargestellte Barium-Salz nur ein Mol. H_2O haben soll; ich habe indessen nirgends eine Angabe über die Temperatur, bei der das Krystallwasser entweichen soll, gefunden. Ferner verliert nach Post das Calciumsalz von Nitrosulfiphenol sein Krystallwasser erst bei 270° , während ich eine Temperatur von 240° schon zu hoch fand.

Ich erlaube mir kein Urtheil darüber, ob bei der Nitrirung von Orthosulfiphenolkalium auch noch ein Orthonitroorthosulfiphenol nebenbei entstanden ist, was der Theorie nach möglich erscheint; jedenfalls kann sich dieses nur in geringer Menge gebildet haben.

In den Laugen des Calciumsalzes ist noch ein rothes, in kaltem Wasser sehr leicht lösliches Salz enthalten, welches ich bis jetzt nicht gut krystallisirt bekommen konnte.

17. Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn: Zur Kenntniss der Bestandtheile des Buchenholztheerkreosots.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCVIII.)

Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.

Die um 220° siedende Fraction der sauren Oele des Buchenholztheerkreosots besteht vornehmlich aus zwei verschiedenen Verbindungen, aus Kreosol und Phlorol. Wenn man 1 Vol. des obigen Oeles in 1 Vol. Aether löst und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Vol. einer gesättigten alkoholischen Kalilösung hinzufügt, so scheidet sich der grösste Theil des Kreosols als festes Kaliumsalz aus und in der Mutterlauge bleibt die Kaliumverbindung des Phlorols gemischt mit Kreosolkalium zurück.

Wir haben uns seit längerer Zeit damit beschäftigt, die Beziehungen des Kreosols und Phlorols zu anderen Verbindungen von bekannter Constitution näher festzustellen.

Aus dem Kreosol dargestellte Verbindungen.

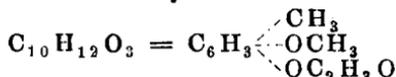
Wir haben bereits früher¹⁾ nachgewiesen, dass bei der Oxydation des aus Kreosolkalium mittelst Jodmethyls dargestellten Methylkreosols

C_6H_3 $\begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \vdash OCH_3 \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$ Dimethylprotocatechusäure erhalten wird; der eine

von uns hat später bei Gelegenheit einer Zusammenstellung der der Vanillinreihe angehörenden Verbindungen mitgetheilt, dass es uns gelungen ist, das Kreosol auch in Vanillinsäure überzuführen. Wir haben zu diesem Zwecke das Acetylkreosol dargestellt und dieses in schwach essigsaurer Lösung der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen.

Wir kommen auf die Bildung der Vanillinsäure aus dem Kreosol nochmals zurück, um die Bedingungen etwas ausführlicher darzulegen, unter denen sie erfolgt, und um die Resultate anzuführen, welche wir bei der Analyse der von uns untersuchten Verbindungen erhalten haben.

Acetylkreosol



Reines, aus dem festen Kaliumsalze abgeschiedenes und bei 220° siedendes Kreosol wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Bei dem Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser schied sich ein schweres, gelblich gefärbtes Oel ab, welches wiederholt mit Wasser gewaschen und darauf der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Der grössere Theil ging zwischen 246—48° (uncorr.) über, das Destillat war vollständig farblos.

Die Verbindung wird durch die folgenden bei der Elementaranalyse derselben erhaltenen Resultate als Acetylkreosol charakterisirt.

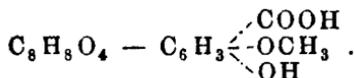
	Theorie.	Versuch.
C ₁₀	120	66.66 pCt.
H ₁₂	12	6.98 -
O ₃	48	26.68 -
	180	100.00 pCt.

Das Acetylkreosol ist in Wasser nahezu unlöslich, durch verdünnte Kalilauge wird es erst bei längerem Kochen gelöst und in Kreosolkalium und essigsaureres Kalium umgewandelt.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1136.

²⁾ Ibid. IX, 417.

Vanillinsäure



Das soeben beschriebene Acetylkreosol wurde in verdünnter Essigsäure fein vertheilt und darauf unter fortwährendem Umschütteln mit einer auf 70–80° erhitzten Kaliumpermanganatlösung (1:10) versetzt. Man wendet am besten einen geringen Ueberschuss von Kaliumpermanganat an, muss aber wohl Acht geben, dass nach dem Hinzufügen derselben die Reaction der Flüssigkeit schwach sauer bleibt. Die von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit wurde, um die aus dem Acetylkreosol gebildete Acetosäure zu entacetylinen mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt und auf ein geringes Volum eingedampft.

Der mit Schwefelsäure angesäuerten concentrirten Lösung entzog Aether beim Schütteln Vanillinsäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser constant bei 207° schmolz.

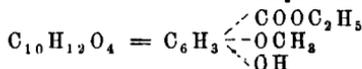
Die Elementaranalyse der so dargestellten Vanillinsäure führte zu folgenden Zahlen:

Theorie.		Versuch.	
		I.	II.
C ₈	96	57.14	57.33
H ₈	8	4.77	5.22
O ₄	64	38.09	—
	168	100.00.	

Die Vanillinsäure ist, wie wir¹⁾ früher gezeigt haben, als parahydroxyirte, metamethoxyirte Benzoësäure aufzufassen. Da die Vanillinsäure aus dem Kreosol dadurch entsteht, dass das am Benzolkern desselben haftende Methyl in eine Carboxylgruppe umgewandelt wird, so muss das Kreosol als parahydroxyirtes, metamethoxyirtes Toluol angesprochen werden.²⁾

¹⁾ Diese Berichte IX, 1278.

²⁾ Vanillinsaurer Aethyläther.



Wir haben die Eigenschaften der aus Kreosol, Eugenol und Coniferin erhaltenen Vanillinsäuren vergleichsweise untersucht und vollständig identisch gefunden. Bei dieser Gelegenheit haben wir verschiedene Derivate der Vanillinsäure und unter diesen auch den vanillinsauren Aethyläther dargestellt, welcher bislang noch nicht beschrieben ist.

Man erhält denselben, wenn man einen Strom trockner Salzsäure durch eine Lösung von Vanillinsäure in absolutem Aethylalkohol leitet. Die Flüssigkeit nimmt während der Operation eine rothbraune Farbe an. Nach etwa einstündigem Durchleiten destillirt man den grössten Theil des überschüssigen Alkohols ab und giesst den Rückstand in kaltes Wasser. Es scheidet sich

Aus dem Phlorol dargestellte Verbindungen.

Das Phlorol ist aus der um 220° siedenden Fraction der sauren Oele des Buchenholztheers von Marasse¹⁾ isolirt worden. Er kochte zu diesem Zweck die obige Fraction längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler, entfernte den Ueberschuss dieser Säure durch theilweises Abdestilliren und durch Waschen des Reactionsproductes mit Wasser u. s. w., unterwarf das ausgeschiedene Oel der fractionirten Destillation und sammelte die bei 220° destillirenden Antheile desselben. Das vorhandene Kreosol wird bei dieser Behandlung in Homobrenzcatechin übergeführt. Letzteres ist nach Versuchen, welche der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Nagai angestellt hat, ungemein leicht löslich in Wasser und ist daher von Hrn. Marasse aus dem Reactionsproducte durch das soeben erwähnte Waschen mit Wasser ebenfalls entfernt worden. Marasse hat gefunden, dass das Phlorol des Buchenholztheers nach der Formel $C_8H_{10}O$ zusammengesetzt ist. Das Phlorol, eine phenolartige Verbindung, muss nach der obigen Formel entweder ein Aethyl- oder ein Dimethylphenol sein. Marasse hält die letztere Annahme für die wahrscheinlichere.

Bei der im Vorstehenden erwähnten Darstellung des festen Kreosolkaliums aus der um 220° siedenden Fraction der sauren Buchenholztheeröl, geht das vorhandene Phlorol in die abgepresste alkoholisch-ätherische Lösung über, welche nach den vorliegenden Untersuchungen ausserdem nur noch Kreosolkalium, sowie sehr geringe Mengen von Guajacol- und Kresolkalium enthalten kann.

dabei ein schweres Oel ab, welches vom Wasser möglichst getrennt und destillirt wird. Dasselbe siedet in reinem Zustande constant bei 291—93° (uncorr.). Das Destillat ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, so lange seine Temperatur mindestens 50° beträgt, bei niederen Wärmegraden wird es dickflüssig und erstarrt schliesslich zu einer weissen Kystallmasse, welche bei 44° wieder schmilzt.

Die beschriebene Verbindung ist der vanillinsäure Aethyläther; die mit demselben angestellten Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
C ₁₀	120	61.22 pCt.	60.75	61.18
H ₁₂	12	6.12 -	6.20	6.33
O ₄	64	32.66 -	—	—
	196	100 00 pCt.		

Der vanillinsäure Aethyläther ist in mässig concentrirter kalter Alkalilauge löslich und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren unverändert wieder abgeschieden; kocht man die alkalische Lösung aber, so tritt Verseifung ein und beim Hinzufügen von Salzsäure oder Schwefelsäure wird nunmehr Vanillinsäure gefällt.

Die Erwartung, dass die obige Verbindung wie der salicylsäure Methyläther, das Gaultheriaöl, einen charakteristischen Geruch besitzen möchte, ist nicht in Erfüllung gegangen; die Substanz ist nahezu geruchlos.

Noch bemerken wir entgegen einer früheren Angabe, dass die absolut reine Vanillinsäure vollständig geruchlos ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLII, 75.

Da uns die Umsetzungsproducte, welche bei dem folgenden von uns eingeschlagenen Wege aus dem Kreosol, Guajacol und Kresol entstehen konnten, genau bekannt waren, so haben wir bei der Darstellung von Derivaten des Phlorols von einer vorherigen Isolirung desselben Abstand genommen und die phlorolhaltigen Mutterlaugen direct weiter verarbeitet.

Methylphlorol.

Wir vermischten dieselben mit Wasser, verjagten den Alkohol-Aether durch Verdampfen auf dem Wasserbade, säuerten die zurückbleibende wässrige Lösung mit Salzsäure an und entzogen derselben die ausgeschiedenen sauren Oele durch Ausschütteln mit Aether. Das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel lieferte bei der Destillation reichliche Mengen einer um 220° siedenden Fraction, welche nach dem oben gegebenen Erläuterungen vornehmlich aus Phlorol und kleinen Mengen von Kreosol u. s. w. bestehen muss. Es schied sich daraus, wenn man sie in Aether löste und mit concentrirter Kalilauge versetzte, kein festes Kreosolkalium mehr ab. Um einfache Oxydationsproducte der vorhandenen phenolartigen Substanzen erhalten zu können, haben wir diese in ihre neutralen Methyläther verwandelt. Die obige Fraction wurde zu diesem Zwecke zusammen mit Kaliumhydrat, Jodmethyl und Methylalkohol einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Bei der Berechnung der nöthigen Mengen von Kaliumhydrat und Jodmethyl wurde das Molekulargewicht des Phlorols zu Grunde gelegt. Aus dem Reactionsproduct verjagte man den grössten Theil des Methylalkohols durch Verdampfen auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von Wasser schied sich nun ein schweres, in Alkalilauge unlösliches, indifferentes Oel ab, welches zwischen 191—218° siedete.

Durch wiederholte Destillation wurde dasselbe in eine grössere Menge einer um 200° und eine kleinere Menge einer um 215° siedenden Fraction (Methylkreosol) zerlegt. In der ersteren musste das Methylphlorol enthalten sein.

Oxyphthalsäure.

Wir haben diese daher alsbald der Oxydation mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung unterworfen. Ein Theil des Oeles wurde in etwa 20 Theilen Wassers vertheilt und mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung (1:40) am Rückflusskühler gekocht. Die von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein geringes Volum eingedampft, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten ein Säuregemisch, aus welchem bei wiederholtem Umkrystallisiren kein einheitliches Product isolirt werden konnte. Die erhaltene Substanz schmolz zum Theil bei 172° (dem Schmelzpunkt der aus Methyl-

kreosol entstehenden Dimethylprotocatechusäure), zum Theil über 200°. Da die methoxylirten Säuren sich nicht von einander trennen liessen, haben wir dieselben entmethylyrt. Das obige Säuregemisch wurde zu diesem Zweck kurze Zeit mit Kaliumhydrat geschmolzen. Aus der Lösung der erkalteten Schmelze in wenig Wasser schied Salzsäure eine krystallinische Säure ab, welche von der Lösung alsbald durch Filtriren getrennt wurde.

Dieselbe ist nahezu unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether. Ihre wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid eine rothviolette Reaction, ihr Schmelzpunkt lag um 300°. Bei einem Vergleich erwies sich die von uns erhaltene Säure identisch mit der von Ost¹⁾ aus Salicylsäure dargestellten Phenoldicarbonsäure (Oxyphthalsäure).

Die Elementaranalyse der mehrfach umkrystallisirten Oxyphthalsäure aus Holztheer führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C ₈	96	52.74	52.12
H ₆	6	3.30	4.01
O ₅	80	43.96	—
	182		

Die obige Oxyphthalsäure kann nur aus dem Phlorol und zwar durch Oxydation von zwei am Benzolkern desselben haftenden Methylgruppen entstanden sein; das Phlorol des Buchenholztheers

C₈H₁₀O muss danach als ein Oxyxylyl $\begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$ aufgefasst

werden. Das mit diesem Phlorol isomere Aethylphenol würde bei der Oxydation eine Oxybenzoesäure liefern, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (C = 60.87 pCt. und H = 4.34 pCt.) sehr erheblich von den oben gefundenen Zahlen abweicht. Es bleibt allerdings fraglich, ob das obige Phlorol von der Ost'schen Oxyphthalsäure abzuleiten ist, da bei einer Schmelzoperation, wie wir sie vorgenommen haben, leicht eine Verschiebung der Carboxylgruppen innerhalb des Moleküls eintreten kann.

Die von der Oxyphthalsäure abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Schütteln an Aether eine krystallisirbare Substanz ab, in welcher die Anwesenheit von Protocatechusäure durch die charakteristische Eisenchloridreaction angezeigt wurde. Es ist dies ein Beweis, dass in den von uns erhaltenen methoxylirten Säuren Dimethylprotocatechusäure noch vorhanden war.

Eine Phlorol genannte, ebenfalls nach der Formel C₈H₁₀O zusammengesetzte und bei 220° siedende phenolartige Verbindung ist

¹⁾ Journ. pr. Chem. 1876. Bd. 14. 93.

durch trockene Destillation von phloretinsäurem Kalk dargestellt worden. Da die Phloretinsäure von Körner¹⁾ und Corbetta durch Methylierung und spätere Aboxydation in Anissäure übergeführt ist, so kann dieselbe nur eine Kohlenstoffseitenkette enthalten und das daraus durch Kohlensäureabspaltung entstehende Phlorol muss als Aethylphenol angesprochen werden. Das auf letztere Weise dargestellte Phlorol kann daher mit dem Phlorol des Buchenholztheers (Oxyxylol) nur isomer und nicht identisch sein.

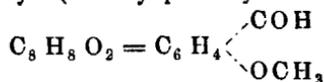
18. Ferd. Tiemann u. Herm. Herzfeld: Ueber Abkömmlinge des Paroxybenzaldehyds.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCIX.)

Vorgetragen von Hrn. Tiemann.

Der Paroxybenzaldehyd ist zuerst von Bücking²⁾ durch Digestion von Anisaldehyd mit Salzsäure bei höherer Temperatur dargestellt worden; später hat K. Reimer³⁾ in Gemeinschaft mit dem einen von uns gezeigt, dass dieser Körper leicht und zwar neben Salicylaldehyd erhalten wird, wenn man Chloroform in alkoholischer Lösung auf Phenol einwirken lässt. Wir haben nach dem letzteren Verfahren den zu den folgenden Versuchen benutzten Paroxybenzaldehyd dargestellt. Es hat sich dabei gezeigt, dass die besten Ausbeuten erhalten werden, wenn man auf 10 Gewichtstheile Phenol etwa 60 Gewichtstheile Natriumhydrat, gelöst in mindestens der doppelten Gewichtsmenge Wasser, so wie etwas mehr als eine dem Phenol äquivalente Menge Chloroform anwendet. Wir haben auf diese Weise im Durchschnitt aus 100 Gr. Phenol 10 Gr. reinen Paroxybenzaldehyd erhalten.

Anisaldehyd (Methylparoxybenzaldehyd).



Man gewinnt diese Verbindung, wenn man 4 Theile Paroxybenzaldehyd zusammen mit 2 Theilen Kaliumhydrat in Methylalkohol löst, dem Gemische 5 Theile Methyljodid hinzufügt und das Ganze am Rückflusskühler mehrere Stunden im Sieden erhält. Man versetzt das Reactionsproduct mit Wasser und verjagt den Methylalkohol, sowie das überschüssige Methyljodid durch Verdampfen auf dem Wasserbade.

¹⁾ Diese Berichte 1875, 650.

²⁾ Diese Berichte IX, 527.

³⁾ Diese Berichte IX, 824.