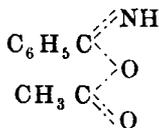
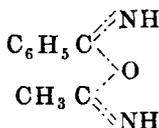


Wir werden versuchen, ob unter geeigneten Bedingungen auch die Nitrile der Fettreihe dem Benzonitril analog sich verhalten. Zugleich wollen wir verweisen auf die in ganz anderer Reaction (durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzimidoäther) erhaltene Verbindung



Benzimidoacetat (d. Ber. XI, 9), welche das Imidderivat eines gemischten Anhydrids darstellt. Es wäre wohl denkbar, dass man bei Anwendung eines Gemenges zweier Nitrile, z. B. Benzonitril und Acetonitril, ein gemischtes Imid



erhielte.

Berlin, Laborat. der Thierarznei-Schule.

194. Ferd. Tiemann u. C. Schotten: Ueber die mittelst der Chloroformreaction aus den drei isomeren Kresolen darstellbaren Oxytoluylaldehyde und die zugehörigen Oxytoluylsäuren.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Januar von Hrn. Tiemann.)

Der eine von uns ¹⁾ hat bereits vor einigen Monaten mitgetheilt, dass wir uns mit dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf alkalische Lösungen der drei isomeren Kresole beschäftigen; wir bitten die Gesellschaft heute um die Erlaubniss, die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate verzeichnen zu dürfen.

Darstellung der Kresole.

Mit dem Namen Kresol hat man früher nicht immer eine einheitliche Verbindung, sondern meist ein Gemisch isomerer Substanzen bezeichnet.

Ein Kresol ist zuerst von Städeler ²⁾ im Kubbarn nachgewiesen worden; später haben Williamson und Fairlie ³⁾ Kresole auch im Steinkohlentheer aufgefunden. Duclos, ⁴⁾ dessen Beobachtungen

¹⁾ Diese Berichte X, 1576.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. LXXVII, 17.

³⁾ Ibid. XCII, 319.

⁴⁾ Ibid. CIX. 136, London Roy. Soc. Proc. VII, 143.

von Marasse ¹⁾ und anderen Chemikern bestätigt worden sind, hat gezeigt, dass Kresole im Buchenholztheer ebenfalls vorkommen.

Künstlich sind Kresole zuerst von Griess ²⁾ durch Kochen des salpetersauren Diazotoluols mit Wasser, und von Wurtz ³⁾ durch Schmelzen von toluolsulfosaurem Kalium mit Kaliumhydrat dargestellt worden.

Nachdem auch Körner ⁴⁾ Kresole nach der Griess'schen Methode aus Toluidin, und durch Einwirkung von Jodmethyl auf Monobromanethol u. s. f. erhalten hatte, sind die drei jetzt bekannten, mit einander isomeren Verbindungen zuerst von Engelhardt und Latschinoff ⁵⁾ eingehend untersucht worden. Die beiden zuletzt genannten Forscher haben Ortho- und Parakresol nach den von Griess und Wurtz angegebenen Methoden bereitet, aber nur das Parakresol in völlig reinem Zustande erhalten. Sie haben ferner die Darstellung von reinem Metakresol durch Erhitzen von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid kennen gelehrt. Die nämliche Verbindung ist später von Oppenheim und Pfaff ⁶⁾ durch Kohlensäureabspaltung aus der Oxyvitinsäure in grösserer Menge erhalten worden.

Das Orthokresol hat zuerst Kekulé ⁷⁾ sowohl durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthotoluidin, als auch durch Erhitzen des mit Thymol isomeren Carvacrols (Cymophenols) mit Phosphorsäureanhydrid rein dargestellt.

Barth ⁸⁾ endlich hat gezeigt, dass bei dem Schmelzen mit Kaliumhydrat das Parakresol in Paroxybenzoësäure, das Metakresol in Metoxybenzoësäure und das Orthokresol in Salicylsäure übergeht.

Das Para- und Orthokresol stellt man am besten aus Para- und Orthotoluidin nach dem von V. Meyer und Ambühl ⁹⁾ modificirten Griess'schen Verfahren, durch Erhitzen wässriger Lösungen der schwefelsauren Toluidine mit Kaliumnitrit, dar; das Metakresol wird zweckmässig auf dem von Engelhardt und Latschinoff angegebenen Wege aus Thymol bereitet.

Parakresol.

15 Theile reine bei 45° schmelzendes Paratoluidin werden mit ca. 500 Theilen Wasser, denen man zuvor 15 Theile concentrirter Schwefelsäure von 1.8 Vol.-Gewicht hinzugefügt hat, und mit einer

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLII, 59.

²⁾ Jahresberichte 1866, 458.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 121.

⁴⁾ Zeitschrift f. Chem. 1868, 326.

⁵⁾ Ibid. 1869, 618.

⁶⁾ Diese Berichte VII, 934 und VIII, 884.

⁷⁾ Diese Berichte VII, 1006.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. CLIV, 356.

⁹⁾ Diese Berichte VIII, 1074.

wässerigen Lösung von 12 oder mehr Theilen Kaliumnitrit (je nach dem Reingehalt des letzteren Salzes) in einen geräumigen Kolben gebracht, welchen das Gemisch etwa bis zur Hälfte anfüllt. Man erwärmt das Ganze allmählich durch Einleiten von Wasserdampf und destillirt das gebildete Kresol im Dampfstrom ab. Das Destillat wird mit Natronlauge versetzt, um das vorhandene Kresol zu lösen, und danach filtrirt. Das klare Filtrat schüttelt man, nach dem Ansäuern, mit Aether aus und destillirt das bei dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Kresol im Kohlensäurestrome. Man gewinnt so ein hellgelb gefärbtes, genau bei 198—199° siedendes Oel, welches beim Erkalten erstarrt. Die zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle schmelzen bei 36—37°.

Die Ausbeute beträgt ca. 75 pCt. vom Gewichte des angewandten Paratoluidius.

Orthokresol.

Dasselbe wird genau ebenso aus reinem Orthotoluidin dargestellt; man erhält in diesem Falle ebenfalls 70—75 pCt. Ausbeute.

Das von uns bereitete Orthokresol siedete genau bei 188° und erstarrte bei dem Abkühlen zu einer nahezu weissen Krystallmasse. Die abgepressten Krystalle schmolzen bei 30°. Obschon das Orthotoluidin jetzt von der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum fast vollständig frei von Paratoluidin in den Handel gebracht wird, so haben wir das käufliche Präparat doch immer noch dem von Rosenstiehl angegebenen Reinigungsverfahren, welches auf der Unlöslichkeit des sauren oxalsauren Paratoluidins in Aether beruht, unterworfen, um daraus ein absolut reines Orthokresol zu gewinnen. Zu dem Ende wurden je 100 Gr. des käuflichen flüssigen Toluidins mit einer ätherischen Lösung von 4—6 Gr. Oxalsäure geschüttelt. Aus der von dem ausgeschiedenen Niederschlage durch Filtriren und Abpressen getrennten Flüssigkeit wurde nach dem Abdestilliren des Aethers ein Toluidin gewonnen, welches bei 197° siedete und dessen Acetylderivat genau bei 106° schmolz. Das so gereinigte Orthotoluidin wurde zu den obigen Versuchen benutzt.

Metakresol.

Das Thymol wird bei dem Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Propylen und Kresyläther der Phosphorsäure zerlegt. Die letzteren sind sehr beständige Verbindungen und nicht durch blosses Erhitzen mit Alkalilauge, sondern nur durch Schmelzen mit Kaliumhydrat vollständig zu verseifen.

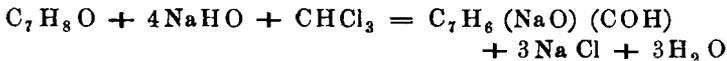
Bei unseren Versuchen haben wir je 100 Gr. Thymol in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben mit 35 Gr. Phosphorsäureanhydrid erhitzt. Das letztere löst sich allmählich in dem geschmol-

zenen Thymol auf, die Reaction geht nur langsam von Statten und erst nach 10—12 stündigem Erhitzen hört die Entwicklung von Propylengas vollständig auf. Man leitet dasselbe zweckmässig in Brom, um Dibrompropylen als Nebenproduct zu gewinnen. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die braungelbe, syrupdicke Masse in 115—120 Gr. geschmolzenen Kalihydrats eingetragen. Man erhält das Ganze unter Umrühren 5—10 Minuten im Schmelzen. Die wässerige Lösung der Schmelze wird mit Aether ausgeschüttelt, um unzersetzten phosphorsauren Kresyläther und andere Verunreinigungen zu entfernen. Das durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällte Kresol nimmt man in Aether auf, destillirt den letzteren auf dem Dampfbade ab und reinigt das dabei zurückbleibende Metakresol durch Uebersieden im Kohlensäurestrome. Man gewinnt so ein wasserhelles, nach Phenol riechendes Liquidum, welches zwischen 200—204° siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Wässerige Lösungen des Metakresols werden, wie die aller Kresole, durch Eisenchlorid blauviolett bis blau gefärbt. Durch diese Reaction unterscheidet sich das Metakresol von den phosphorsauren Kresyläthern, aus denen es entstanden ist und welche denselben beigemischt sind, wenn man das Schmelzen mit Kaliumhydrat nicht lange genug fortgesetzt hat. Sind letztere in irgend wie erheblicher Menge in dem Kresol noch vorhanden, so giebt die wässerige Lösung desselben mit Eisenchlorid nicht die soeben erwähnte Reaction, sondern man bekommt dabei einen schmutzigen, grauweissen Niederschlag.

Die Ausbeuten an Metakresol betragen gewöhnlich 34 pCt. vom Gewichte des angewandten Thymols.

Darstellung der Oxytoluylaldehyde aus den Kresolen.

Bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen der Phenole sind wir stets in gleicher Weise verfahren: 20 Th. Kresol wurden mit einer Lösung von ca. 50 Th. Natriumhydrat in 150 Th. Wasser unter allmählichem Zusatz von 30 — 40 Theilen Chloroform 3—4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Statt des Natriumhydrats haben wir häufig auch die äquivalente Menge Kaliumhydrat angewandt, ohne dass das Resultat dadurch geändert worden wäre. Man ersieht aus den obigen Zahlen, dass wir etwa $1\frac{1}{2}$ mal soviel Alkalihydrat und 2 mal soviel Chloroform angewendet haben, als die Gleichung:



verlangt. Während des Digerirens färbt sich die Flüssigkeit zuerst rosenroth, später kirschroth. Zuweilen blieb die Farbenveränderung ganz aus; wir haben die Ursache davon jedoch nicht ermitteln können.

Nach Beendigung der Reaction wird die Lösung angesäuert und im Dampfstrom destillirt. Es geht dabei mit dem nicht angegriffenen Kresol ein der salicyligen Säure homologer Aldehyd in das Destillat über. Die zurückbleibende Lösung wird noch warm von dem ausgeschiedenen Harze (einer rosolsäureartigen Verbindung) abfiltrirt; bei dem Erkalten des Filtrats krystallisirt, wenn man von dem Ortho- und Metakresol ausgegangen ist, ein Homologon des Paroxybenzaldehydes; aus dem Parakresol entsteht eine derartige Verbindung nicht.

Der von C. Reimer und dem einen von uns aus den Resultaten früherer Untersuchungen gezogene Schluss, dass bei der Chloroformreaction die Aldehydgruppen immer nur in die Ortho- und Parastellung zum Phenolhydroxyl treten, steht mit der Bildung nur eines Oxytoluylaldehydes aus dem Parakresol im Einklang und wird dadurch von Neuem bestätigt.

Die von dem ausgeschiedenen Homoparoxybenzaldehyd abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Gewinnung der letzten Antheile dieses Körpers mit Aether ausgeschüttelt. Da der Aether stets eine etwas verunreinigte Verbindung aufnimmt, behandelt man die ätherische Lösung zweckmässig sofort mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, in welche reiner Homoparoxybenzaldehyd übergeht.

Die beiden aus dem Ortho- und Metakresol entstehenden Homoparoxybenzaldehyde geben, wie der Paroxybenzaldehyd selbst, mit Natriumbisulfid leicht lösliche Doppelverbindungen.

Die drei aus den verschiedenen Kresolen gebildeten Homosalicylaldehyde gehen dagegen, wie der Salicylaldehyd mit saurem, schwefligsaurem Natrium schwer lösliche Doppelverbindungen ein. Um den Homosalicylaldehyd von dem gleichzeitig überdestillirten Kresol zu trennen, nimmt man beide in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit saurem, schwefligsaurem Natrium aus. Eine sich dabei etwa ausscheidende Doppelverbindung ist nur äusserst schwierig von anhaftendem Kresol zu befreien. Man wendet daher zweckmässig, um eine Krystallausscheidung zu vermeiden, verdünnte Lösungen von Natriumbisulfid an, wenn es sich um die Reindarstellung von Homosalicylaldehyden handelt.

Aus den Lösungen, in welchen die Natriumbisulfiddoppelverbindungen der Aldehyde enthalten sind, werden die letzteren durch verdünnte Schwefelsäure und Durchleiten eines Dampfstromes in Freiheit gesetzt. Die Homosalicylaldehyde gehen dabei natürlich theilweise in das Destillat über; die Homoparoxybenzaldehyde dagegen verflüchtigen sich nicht.

Man gewinnt bei Befolgung der beschriebenen Methode ca. 20 pCt. Homosalicylaldehyd und 8—10 pCt. Homoparoxybenzaldehyd vom Gewichte des angewandten Ortho- resp. Metakresols; aus dem

Parakresol erhält man fast 25 pCt. seines Gewichtes an Homosalicylaldehyd.

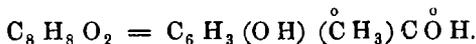
Es empfiehlt sich, in allen Fällen mit nicht zu grossen Mengen von Kresol zu arbeiten; wir haben zu einer Operation gewöhnlich nur 20—25 Gr. Kresol verwandt.

Wir bezeichnen die aus den verschiedenen Kresolen dargestellten Homosalicylaldehyde je nach ihrer Abstammung als Ortho-, Meta- und Para-Homosalicylaldehyd und nennen die beiden Homoparoxybenzaldehyde nach demselben Princip Ortho- und Metahomoparoxybenzaldehyd.

Oxytoluylaldehyde aus dem Orthokresol.

Aus dem Orthokresol bilden sich, wie aus dem Phenol, zwei isomere Oxytoluylaldehyde.

Orthohomosalicylaldehyd

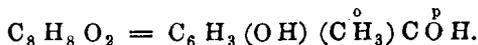


Der Orthohomosalicylaldehyd ist ein bei 208—209° siedendes Oel, welches in einer Kältemischung erstarrt. Die zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle schmelzen bei 17°.

Die davon gemachten Verbrennungen ergaben das folgende Resultat:

	Theorie		Versuch	
C ₈	96 pCt.	70.59 pCt.	70.45 pCt.	70.42 pCt.
H ₈	8 -	5.88 -	5.81 -	6.09 -
O ₂	32 -	23.53 -	—	—
	<hr/>			
	136 pCt.	100.00 pCt.		

Orthohomoparoxybenzaldehyd



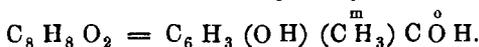
Der Orthohomoparoxybenzaldehyd krystallisirt aus Wasser in langen, schief zugespitzten, meist federartigen Prismen, von denen häufig zwei, ähnlich wie Gypskrystalle, unter einem stumpfen Winkel zu schwalbenschwanzförmigen Zwillingen verwachsen sind. Die Krystalle schmelzen bei 115° zu einem Oele, welches bei 108° wieder erstarrt. Die frisch umkrystallisirte Verbindung ist fast weiss, nimmt jedoch leicht eine gelbe Farbe an.

Die damit angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C	70.59 pCt.		70.01 pCt.	70.78 pCt.
H	5.88 -		6.15 -	6.16 -

Oxytoluylaldehyd aus Metakresol.

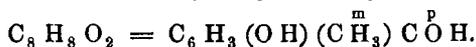
Auch aus dem Metakresol werden zwei isomere Oxytoluylaldehyde erhalten:

Metahomosalicylaldehyd

Der Metahomosalicylaldehyd bildet ein farbloses Oel, welches bei 222—223° siedet und in einer Kältemischung erstarrt. Die zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle schmelzen bei 54°. Auffallend ist, dass das bei der angegebenen Temperatur siedende Oel selbst bei monatelangem Stehen nicht vollständig krystallisirt. Die Möglichkeit ist daher nicht absolut ausgeschlossen, dass darin neben dem bei 54° schmelzenden Körper noch ein zweiter, ebenfalls vom Metakresol abzuleitender Homosalicylaldehyd in geringer Menge vorhanden ist. Die Bildung einer durchaus einheitlichen Homosalicylsäure beim Schmelzen des Oeles mit Kaliumhydrat spricht allerdings vorläufig gegen diese Annahme.

Bei der Elementaranalyse der Verbindung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59 pCt.	70.55 pCt.
H	5.88 -	6.18 -

Metahomoparoxybenzaldehyd

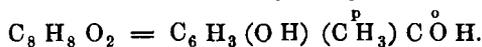
Der Metahomoparoxybenzaldehyd krystallisirt aus Wasser in dauernd weiss bleibenden, flachen, tafelförmigen Blättchen, welche bei 110° schmelzen. Der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Verbindung liegt bei 101°.

Die davon gemachte Verbrennung lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59 pCt.	70.36 pCt.
H	5.88 -	6.10 -

Oxytoluylaldehyd aus Parakresol.

Das Parakresol liefert, wie schon bemerkt, nur einen Oxytoluylaldehyd.

Parahomosalicylaldehyd

Der Parahomosalicylaldehyd wird als ein hellgelbes Oel erhalten, welches, sobald die Temperatur auf ca. 40° sinkt, zu prismatischen Krystallen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol

wird die Verbindung in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten, unter denen sich bei der mikroskopischen Prüfung sechsseitige Tafeln erkennen lassen. Der Körper schmilzt bei 56° und siedet bei $217-218^{\circ}$.

Die Elementaranalyse ergab das folgende Resultat:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59 pCt.	70.38 pCt.
H	5.88 -	6.15 -

Weitere Eigenschaften und Verhalten der drei isomeren Homosalicylaldehyde.

Die drei isomeren Homosalicylaldehyde zeigen die folgenden Unterschiede der Schmelz- und Siedepunkte:

	Schmpkt.	Sdpkt.
Orthohomosalicylaldehyd . . .	17°	208—209 ^o
Metahomosalicylaldehyd . . .	54	222—223
Parahomosalicylaldehyd . . .	56	217—218.

Die Homosalicylaldehyde lösen sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt der Orthoaldehyd eine bläuliche, der Metaaldehyd eine violette und der Paraaldehyd eine tiefblaue Reaction. Der Geruch der drei Homosalicylaldehyde ist dem des Salicylaldehyds ähnlich, erinnert jedoch gleichzeitig an den Geruch des Bittermandelöls. Dies ist namentlich bei dem Metahomosalicylaldehyd der Fall. Der Orthoaldehyd riecht angenehm, der Paraldehyd streng und beinahe widerwärtig.

Von Ammoniak und kaustischen Alkalien werden die Homosalicylaldehyde, wie die salicylige Säure, tiefgelb gefärbt; die gebildeten Ammoniaksalze sind in überschüssigem Ammoniak nur wenig löslich. Aus alkoholischen, mit wenig Ammoniak versetzten Lösungen der drei Homosalicylaldehyde fallen Bleiacet und Silbernitrat weisse Niederschläge, Kupfersulfat bringt darin grüne Fällungen hervor, welche von überschüssigem Ammoniak nicht gelöst werden.

Weitere Eigenschaften und Verhalten der beiden isomeren Homoparoxybenzaldehyde.

Die beiden Homoparoxybenzaldehyde unterscheiden sich in ihren Schmelz- und Erstarrungspunkten wie folgt:

	Schmpkt.	Erstpkt.
Orthohomoparoxybenzaldehyd . . .	115°	108 ^o
Metahomoparoxybenzaldehyd . . .	110	101.

Mit Eisenchlorid giebt Orthohomoparoxybenzaldehyd eine blauviolette, Metahomoparoxybenzaldehyd eine hellrosaroth Reaction.

Die beiden Homoparoxybenzaldehyde lösen sich unschwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Chlo-

reform. Von Alkalien und Ammoniak werden sie leicht aufgenommen; die dabei entstehenden Lösungen sind farblos. In wässrigen oder alkoholischen Lösungen der beiden Homoparoxybenzaldehyde, welche man mit wenig Ammoniak versetzt hat, werden durch Silbernitrat und Bleiacetat weisse Niederschläge erzeugt. Auf Zusatz von Kupfersulfat scheiden sich blaue Kupfersalze ab, welche sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe lösen.

Von den Homosalicylaldehyden unterscheiden sich die Homoparoxybenzaldehyde, ausser durch die mehrfach erwähnte Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen, durch geringere Löslichkeit in Chloroform, durch leichte Löslichkeit in Ammoniak, durch ihre farblosen Ammoniaksalzlösungen und durch die leichte Löslichkeit ihrer Kupfersalze in überschüssigem Ammoniak:

Oxytoluylsäuren aus den drei isomeren Kresolen.

Aus reinem Para- und Metakresol sind zuerst von Engelhardt und Latschinoff¹⁾ reine Oxytoluylsäuren mittelst der von Kolbe und Lautemann aufgefundenen Reaction dargestellt worden; die aus der ersteren Verbindung gewonnene Säure, welche E. und L. α -Kresotinsäure nennen, schmolz bei 147—150°; die aus der letzteren Verbindung erhaltene, γ -Kresotinsäure genannte Säure, schmolz bei 168—173°.

Die von E. und L. aus unreinem Orthokresol dargestellte, als β -Kresotinsäure bezeichnete Säure ist, wie sich aus dem Folgenden ergibt, kein chemisches Individuum. Kekulé²⁾ hat gezeigt, dass das reine Orthokresol bei Einwirkung von Kohlensäure und Natrium in eine bei 161° schmelzende Kresotinsäure umgewandelt wird. Ihle³⁾ endlich hat nachgewiesen, dass bei Anwendung der von Kolbe modificirten Kolbe- und Lautemann'schen Methode aus Ortho- und Parakresol die nämlichen Kresotinsäuren entstehen, welche die oben genannten Forscher mit Hülfe des alten Verfahrens aus diesen Verbindungen schon früher dargestellt hatten.

Die obigen Kresotinsäuren entstehen aus den drei isomeren Kresolen genau in derselben Weise, wie Salicylsäure aus Phenol, ihre Eigenschaften sind denen der Salicylsäure äusserst ähnlich. Da die drei isomeren Kresotinsäuren als im Benzolkern methyilirte Salicylsäuren (Homosalicylsäuren) aufgefasst werden können, dürfte man erwarten, dass die von uns dargestellten Homosalicylaldehyde bei der Oxydation in diese Säuren übergehen würden. Diese Voraussetzung ist durch den Versuch bestätigt worden.

1) Zeitschrift für Chemie 1869, 622.

2) Diese Berichte VII, 1006.

3) Journ. pract. Chemie XIV, 456.

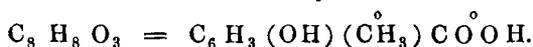
Oxytoluylsäuren, welche den im Vorstehenden beschriebenen beiden Homoparoxybenzaldehyden entsprechen, sind bis jetzt aus den Kresolen nicht dargestellt worden. Versuche von Ihle, durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Kaliumsalze der Kresole und durch Erhitzen von neutralen kresotinsauren Kalisalzen, Isomere der Kresotinsäuren zu gewinnen, haben zu keinem Resultat geführt, als Ihle von dem Parakresol ausging, und kein bestimmtes Ergebniss geliefert, als er Orthokresotinsäure anwandte. Bei der Oxydation der beiden Homoparoxybenzaldehyde entstehen jedoch zwei bis jetzt noch nicht bekannte Oxytoluylsäuren, welche wir als Homoparoxybenzoësäuren bezeichnen.

Die beschriebenen Oxytoluylaldehyde sind sämmtlich durch Oxydation in wässriger Lösung nur äusserst schwierig in die zugehörigen Säuren überzuführen. Tagelanges Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd liefert noch das beste Resultat. Leichter lassen sich, wie ein mit dem Acetparahomosalicylaldehyd angestellter Versuch gezeigt hat, die Acetylderivate der Oxytoluylaldehyde in acetylrte Oxytoluylsäuren umwandeln, wenn man Chamäleonlösung bei Gegenwart von Essigsäure darauf einwirken lässt. Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd zeigen bekanntlich das gleiche Verhalten.

Am einfachsten und schnellsten werden die Oxytoluylaldehyde zu Oxytoluylsäuren oxydirt, wenn man sie in schmelzendes Kaliumhydrat einträgt, welchem man etwas Wasser hinzugesetzt hat, damit die Temperatur nicht zu hoch steige. Man setzt das Schmelzen nur wenige Minuten fort, löst die Schmelze in Wasser und fällt die gebildeten Säuren aus der concentrirten Lösung mit Salzsäure. Dieselben werden durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht im reinen Zustande gewonnen.

Oxytoluylsäuren aus Orthokresol.

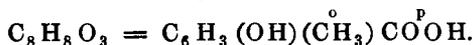
Orthohomosalicylsäure



Der Orthohomosalicylaldehyd geht beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in Orthohomosalicylsäure über, welche bei 159—160° schmilzt und mit der bisher als β -Kresotinsäure bezeichneten Verbindung identisch ist.

Die von der reinen Verbindung gemachte Verbrennung führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie	Versuch
C ₈	96	63.16 pCt.	63.36 pCt.
H ₈	8	5.26 -	5.45 -
O ₃	48	31.58 -	—
	152	100.00 pCt.	

Orthohomoparoxybenzoësäure

Die dem Orthohomoparoxybenzaldehyd entsprechende Orthohomoparoxybenzoësäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, meist schwach fleischroth gefärbten Nadeln, welche $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. Die Säure löst sich sehr wenig in kaltem Chloroform, etwas mehr in siedendem Chloroform, sowie in kaltem Wasser, und leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether.

Wässrige Lösungen der Verbindung werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Die Säure verliert das Krystallwasser vollständig, wenn man sie einige Zeit auf 100° erhitzt; die bei dieser Temperatur getrocknete Substanz schmilzt bei $172\text{--}173^\circ$.

Zwei Krystallwasserbestimmungen lieferten die folgenden Resultate:

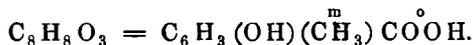
	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{aq}$	I.	II.
aq	5.59 pCt.	5.62	5.74 pCt.

Bei der Elementaranalyse der lufttrockenen Verbindung wurden die nachstehenden Zahlen erhalten:

	Theorie		Versuch
C_8	96	59.63 pCt.	59.37 pCt.
H_9	9	5.59 -	5.78 -
$\text{O}_3 \frac{1}{2}$	56	34.78 -	—
	161	100.00 pCt.	

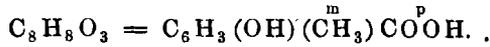
Die von der bei 100° getrockneten Substanz gemachte Verbrennung führte zu folgenden Werthen:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16 pCt.	63.01 pCt.
H	5.26 -	5.63 -

*Oxytoluylsäuren aus Metakresol.**Metahomosalicylsäure*

Aus dem Metahomosalicylaldehyd wird bei der Oxydation die bei 173° schmelzende γ -Kresotinsäure erhalten, welche wir nunmehr als Metahomosalicylsäure bezeichnen. Die Reinheit der Verbindung wurde durch die Analyse controlirt; es haben sich dabei die folgenden Zahlen ergeben:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16 pCt.	62.86 pCt.
H	5.26 -	5.48

Metahomoparoxybenzoësäure

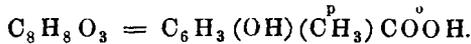
Die aus dem Metahomoparoxybenzaldehyd entstehende Metahomoparoxybenzoësäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, weissen Nadeln, welche, wie die Krystalle der Orthohomoparoxybenzoësäure, $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. Dasselbe ist durch Trocknen der Säure bei 100° vollständig auszutreiben. Wässrige Lösungen der Metahomoparoxybenzoësäure geben mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Die getrocknete Verbindung schmilzt bei 177—178°.

Bei einer Krystallwasserbestimmung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet für $C_8H_8O_3 + \frac{1}{2}aq$	Gefunden
aq	5.59 pCt.	5.94 pCt.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Verbindung lieferte das nachstehende Ergebniss:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16 pCt.	63.30 pCt.
H	5.26 -	5.39 -

*Oxytoluylsäure aus Parakresol.**Parahomosalicylsäure*

Dem Parahomosalicylaldehyd entspricht die bisher α -Kresotinsäure genannte Säure, welche wir als Parahomosalicylsäure bezeichnen.

Bei der Elementaranalyse der von uns dargestellten Verbindung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16 pCt.	62.74 pCt.
H	5.26 -	5.70 -

Weitere Eigenschaften und Verhalten der drei isomeren Homosalicylsäuren.

Die drei isomeren Homosalicylsäuren unterscheiden sich voneinander vornehmlich durch ihre Schmelzpunkte; es schmilzt

Orthohomosalicylsäure	bei 159—160°
Metahomosalicylsäure	- 173°
Parahomosalicylsäure	- 151° ¹⁾

Im Uebrigen sind die obigen drei Säuren einander äusserst ähnlich, sie alle lösen sich nur sehr schwierig in kaltem Wasser, etwas

¹⁾ Der Schmelzpunkt der ganz reinen Parahomosalicylsäure ist von uns etwas abweichend von der Angabe Ihles (bei 148°) bei Präparaten von verschiedener Darstellung stets bei 151° beobachtet worden.

leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisiren sie in blendend weissen Nadeln, welche von den Krystallen der Salicylsäure im äusseren Aussehen nicht zu unterscheiden sind. Mit Eisenchlorid geben sie die bekannte Salicylsäurereaction. In genau mit Ammoniak neutralisirten Lösungen der drei Homosalicylsäuren bringt Bariumchlorid keinen Niederschlag hervor. Erst nach Zusatz von Ammoniak scheiden sich beim Erwärmen basische Salze aus. Die unter gleichen Umständen hergestellten basischen Calciumsalze fallen erst nach längerem Stehen nieder. Setzt man zu den neutralen Ammoniaksalzlösungen Kupfersulfat, so scheiden sich gelbgrüne, krystallinische, neutrale Kupfersalze aus. Dieselben lösen sich in viel heissem Wasser. Wenig Ammoniak fällt aus diesen Lösungen amorphe, basische Kupfersalze, welche sich in überschüssigem Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe lösen. Durch Silbernitrat werden aus den neutralen Ammoniaksalzlösungen weisse, in Wasser sehr schwierig, in Ammoniak leicht lösliche Silbersalze niedergeschlagen; auch Bleiacetat erzeugt in den obigen Lösungen weisse Fällungen, welche in Essigsäure leicht löslich sind.

Das beschriebene Verhalten der drei isomeren Säuren ist fast genau das der Salicylsäure; die Auffassung der obigen Säuren als Homosalicylsäuren erscheint dadurch umsomehr gerechtfertigt.

Weitere Eigenschaften und Verhalten der beiden Homoparoxybenzoësäuren.

Die Schmelzpunkte der beiden Homoparoxybenzoësäuren weichen voneinander ab; es schmilzt nämlich

Orthohomoparoxybenzoësäure bei 172—173°

Metahomoparoxybenzoësäure - 177—178°.

In allen übrigen Eigenschaften sind beide Säuren kaum von einander zu unterscheiden. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser und noch weniger in Chloroform, leicht dagegen in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid geben die beiden Homoparoxybenzoësäuren, wie schon erwähnt, keine charakteristischen Farbenreactionen. Die neutralen Barium- und Calciumsalze der obigen Säuren sind leicht löslich. Aus Lösungen derselben werden durch überschüssiges Ammoniak keine basischen Salze gefällt. Versetzt man Lösungen von neutralen homoparoxybenzoësäuren Ammoniaksalzen mit Kupfersulfat, so erhält man blaugrüne Niederschläge, welche in Wasser schwieriger löslich als die neutralen homosalicylsauren Kupfersalze sind. Fügt man zu den obigen Ammoniaksalzlösungen wenig Ammoniak und dann Kupfersulfat, so werden basische Kupfersalze gefällt, welche sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe lösen. Auf Zu-

satz von Silbernitrat zu genau mit Ammoniak neutralisirten Lösungen der Homoparoxybenzoësauren scheiden sich weisse neutrale Silbersalze aus, welche sich in heissem Wasser weit leichter als die homosalicylsauren Silbersalze lösen. Bleiacetat fällt aus neutralen und noch leichter aus ammoniakalischen Lösungen der Homoparoxybenzoësauren weisse Niederschläge.

Durch die beschriebenen Eigenschaften unterscheiden sich die Homoparoxybenzoësauren scharf von den Homosalicylsäuren; die geringe Löslichkeit der ersteren in Chloroform gestattet beide Säuregruppen annähernd von einander zu trennen, wenn sie bei irgend einer Reaction zusammen entstehen¹⁾. Es braucht kaum auf die grosse Aehnlichkeit des im Vorstehenden erläuterten Verhaltens der beiden Homoparoxybenzoësauren mit dem Verhalten der Paroxybenzoësäure noch hingewiesen zu werden.

Die Chloroformreaction kann man auch anwenden, um zu prüfen, ob man es mit einem einheitlich zusammengesetzten Kresol zu thun hat, da andere als die beschriebenen Erscheinungen auftreten, wenn man mit Kresolgemischen arbeitet. Die geringste Verunreinigung des Parakresols mit Orthokresol oder auch des Paratoluidins, von welchem man ausgeht, mit Orthotoluidin giebt sich z. B. durch die leicht nachweisbare Bildung einer kleinen Menge des bei 115° schmelzenden Orthohomoparoxybenzaldehyds zu erkennen.

War das Orthokresol mit einer kleinen Menge Parakresol verunreinigt, so ersieht man dies allerdings nicht alsbald aus den Eigenschaften des gebildeten Homosalicylaldehyds. Wenn man denselben aber mit Kaliumhydrat schmilzt, so erhält man nicht nur die dem Orthohomosalicylaldehyd entsprechende, bei 159° schmelzende Orthohomosalicylsäure, sondern ausserdem ein merkwürdiger Weise trotz wiederholten Umkrystallisirens constant bei 115—118° schmelzendes Homosalicylsäuregemisch, welches man leicht auch darstellen kann, wenn man der Orthohomosalicylsäure bei dem Umkrystallisiren eine geeignete Menge von Parahomosalicylsäure hinzufügt. Es verdient erwähnt zu werden, dass das Gemisch in heissem Wasser weit leichter löslich ist, als jede der beiden Säuren, aus denen es besteht, für sich allein. Dieses Gemisch haben Engelhardt und Latschinoff²⁾ früher als β -Kresotinsäure angesprochen und die Bildung desselben aus Steinkohlentheerkresol hat Ihle³⁾ zu der falschen Annahme einer vierten Kresotinsäure geführt.

¹⁾ Herr Schall hat auf meine Veranlassung im hiesigen Universitäts-Laboratorium die verschiedenen Kresole der Chlorkohlenstoffreaction unterworfen und sich des oben erwähnten Verhaltens mit Vortheil bei der Trennung der aus dem Ortho- und Metakresol gleichzeitig gebildeten Homosalicylsäuren und Homoparoxybenzoësauren bedient. Ferd. Tiemann.

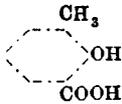
²⁾ Zeitschrift f. Chemie 1868, 623.

³⁾ Journ. pr. Chemie XIV, 463.

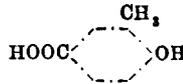
Die Zusammensetzung der von uns dargestellten fünf isomeren Oxytoluylsäuren lässt sich im Sinne der Kekulé'schen Theorie durch die folgenden Formeln wiedergeben:

Oxytoluylsäuren

a. aus Orthokresol

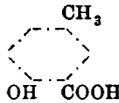


Orthohomosalicylsäure



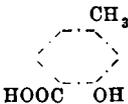
Orthohomoparoxybenzoessäure

b. aus Parakresol

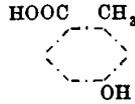


Parahomosalicylsäure

c. aus Metakresol

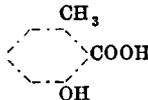


Metahomosalicylsäure



Metahomoparoxybenzoessäure

Für die Metahomosalicylsäure kann allerdings auch die Formel:



noch in Frage kommen; dieselbe erscheint vorläufig unwahrscheinlich, da es Jacobsen ¹⁾ neuerdings gelungen ist, die Metahomosalicylsäure in die von Burkhardt ²⁾ dargestellte Oxyterephthalsäure überzuführen. Eine weitere Begründung der obigen Formel ist jedoch wünschenswerth, da Jacobsen diese Umwandlung bisher nur durch längeres Schmelzen mit Kaliumhydrat bewirkt hat, bei welchem Prozesse bekanntlich moleculare Umlagerungen nicht vollständig ausgeschlossen sind ³⁾.

Man ersieht aus der obigen Zusammenstellung alsbald, dass dabei die Homometoxybenzoessäuren, d. h. also die im Benzolkern methylirten

¹⁾ Diese Berichte XI, 381 und 572.

²⁾ Ebendasselbst X, 144 u. 1273.

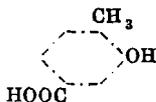
³⁾ Um die Richtigkeit der obigen Formeln von Neuem zu controliren, beschäftigt sich Hr. Schall seit einiger Zeit mit einer Arbeit, welche darauf abzielt, die obigen fünf isomeren Oxytoluylsäuren möglichst unter Vermeidung von Kaliumhydrat in Oxyphthalsäuren umzuwandeln. Es müssen dabei die nämlichen Oxyphthalsäuren gebildet werden, welche bei der Oxydation der im hiesigen Laboratorium aus den drei isomeren Oxybenzoessäuren dargestellten Aldehydoxybenzoessäuren entstehen.

Ferd. Tiemann.

Metoxybenzoësäuren, fehlen, von denen vier (2 Derivate des Orthokresols, 1 Derivat des Metakresols und 1 Derivat des Parakresols) durch die Theorie angezeigt werden und deren zugehörige Aldehyde, wie schon bemerkt, mittelst der Chloroformreaction aus den Kresolen nicht dargestellt werden können.

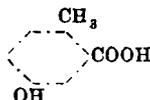
Eine dieser Homometoxybenzoësäuren ist allem Anschein nach die von Fleisch¹⁾ aus Campherthiocymol dargestellte, bei 202—203° schmelzende Oxytoluylsäure.

Es kommt derselben, da sie von einem bei der Oxydation in Terephtalsäure übergehenden Cymol abstammt; voraussichtlich die folgende Formel:



zu; sie würde danach als ein Abkömmling des Orthokresols aufzufassen sein. Fittica²⁾ will aus dem Cymol (dem Parapropylmethylbenzol) eine zweite Oxytoluylsäure dargestellt haben, welche der Beschreibung nach von den nunmehr bekannten Homosalicylsäuren und Homoparoxybenzoësäuren verschieden ist. Jacobsen³⁾ hat vor kurzer Zeit darauf hingewiesen, dass die Bildung einer derartigen Verbindung in dem vorliegenden Falle durchaus unwahrscheinlich sei, und die Existenz der Fittica'schen Säure ist in der That durch die in diesem Hefte abgedruckte Untersuchung der HHrn. E. v. Gerichten und W. Rössler noch mehr in Frage gestellt worden.

Jacobsen⁵⁾ hat neuerdings aus dem Orthoxylenol eine bei 198° schmelzende Oxytoluylsäure dargestellt, deren wässrige Lösungen durch Eisenchlorid violett gefärbt werden und welche der genannte Forscher als eine Homometoxybenzoësäure anspricht, indem er für dieselbe die Formel:



aufstellt. Die Metoxybenzoësäure giebt mit Eisenchlorid keine Reaction, und nach den bei dem Studium der Homosalicylsäuren und Homoparoxybenzoësäuren gemachten Erfahrungen ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass die Eigenschaften der Metoxybenzoësäure durch Austausch eines im Benzolkern derselben vorhandenen Wasserstoffatoms gegen Methyl in der soeben angedeuteten Weise verändert werden. Nach den von dem einen von uns gemachten Erfahrungen geben von

1) Diese Berichte VI, 641.

2) Ebendasselbst VII, 927.

3) Ebendasselbst XI, 573.

4) Ebendasselbst XI, 381 u. 574.

den Phenolcarbonsäuren nur diejenigen die fragliche Reaction, welche als Derivate der Salicylsäure aufzufassen sind. Die obige Säure bedarf demnach der weiteren Bestätigung.

Zusammensetzung des Steinkohlentheerkresols.

Aus dem Steinkohlentheerkresol sind Derivate von allen drei isomeren Kresolen dargestellt worden. Kolbe und Lautemann ¹⁾ haben daraus die Parahomosalicylsäure erhalten. Biedermann und Pike ²⁾ haben, von demselben Material ausgehend, später auf dem gleichen Wege Metahomosalicylsäure gewonnen, und Southworth ³⁾ hat nachgewiesen, dass ein von Borgmann ⁴⁾ aus dem Steinkohlentheerkresol dargestelltes Trichlortolubhydrochinon ein Abkömmling des Orthokresols ist. Aus diesen Resultaten ergibt sich ungezwungen, dass alle drei isomere Kresole in dem Steinkohlentheerkresol vorkommen und dass darin bald das eine, bald das andere überwiegt. Mit dieser Folgerung stehen auch die Resultate der von Ihle ⁵⁾ ausgeführten Untersuchung im Einklang, welcher Forscher mittelst der Kohlensäurereaction aus dem rohen Kresol Metahomosalicylsäure und, wie wir bereits erwähnt haben, ein Gemisch aus Ortho- und Parahomosalicylsäure erhalten hat. Bei dieser Gelegenheit unterlassen wir nicht zu bemerken, dass auch Gemische aus Para- und Metakresol, sowie aus Meta- und Orthokresol u. s. f. bei niedriger Temperatur als die Säuren, aus denen sie bestehen, schmelzen; der Schmelzpunkt sinkt aber in diesen Fällen nicht so tief und bleibt bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht so constant, wie bei dem Gemisch aus Parakresol und Orthokresol.

Auch aus den, von uns mit dem zwischen 198—203° siedenden Steinkohlentheerkresol angestellten Versuchen ergibt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass dasselbe ein Gemisch von allen drei Kresolen ist. Das daraus mittelst der Chloroformreaction dargestellte Gemisch von Homosalicylaldehyden siedete zum grössten Theil zwischen 215—220° und erstarrte in einer Kältemischung nicht. Die Eisenchloridreaction desselben war der des Orthohomosalicylaldehyds am ähnlichsten, sein Geruch stimmte am meisten mit dem des Metahomosalicylaldehyds überein. Die aus dem Gemisch dargestellte Homosalicylsäure löst sich in Wasser leichter, als jede der drei reinen Säuren und schied sich beim Erkalten ihrer wässrigen Lösung zunächst milchig aus, was nicht der Fall ist, wenn man es mit einer einheitlichen, reinen Verbindung zu thun hat. Durch fractionirte Fäl-

1) Ann. Chem. Pharm. CXV, 204.

2) Diese Berichte VI, 324.

3) Ann. Chem. Pharm. CLXVIII, 275.

4) Ibid. CLII, 25.

5) Journ. f. prakt. Chemie XIV, 442.

lung von Ammoniaksalzlösungen der gewonnenen Homosalicylsäure mit Salzsäure konnte mit Leichtigkeit das bekannte, bei 115—120° schmelzende Gemisch wieder dargestellt werden; höher als bei 145° schmelzende Fractionen haben wir dabei jedoch nicht erhalten.

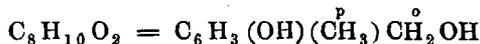
Das Homoparoxybenzaldehydgemisch aus rohem Kresol schmolz bei 105°, seine Eigenschaften lagen in der Mitte zwischen denen des Ortho- und Metahomoparoxybenzaldehyds. Die Eisenchloridreaction war der des Metahomoparoxybenzaldehyds am ähnlichsten, welcher sich allem Anschein nach vorwiegend gebildet hatte. Die daraus dargestellte Homoparoxybenzoësäure schmolz bei 175.5° und glich im Uebrigen in jeder Beziehung der Metahomoparoxybenzoësäure.

195. C. Schotten: Ueber einige Abkömmlinge des Parahomosalicylaldehyds.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXVII; eingegangen am 9. April).

Von den fünf aus den reinen Kresolen darstellbaren Oxytoluylaldehyden zeichnet sich der vom Parakresol abstammende einmal durch die grössere Ausbente, die er bei der Darstellung gewährt, vor den übrigen vortheilhaft aus, dann aber vor den andern flüchtigen Aldehyden und namentlich auch vor der einfachen salicyligen Säure durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit, die es erlaubt, ihn leicht vollkommen rein zu erhalten. Drittens muss man ihm eine bedeutende Reactionsfähigkeit nachrühmen; er verbindet sich leicht und mit gutem quantitativen Erfolg mit den verschiedensten Reagentien, und die starren unter den so entstehenden Verbindungen krystallisiren durchweg gut. Ich habe daher zunächst die Derivate dieses Aldehyds etwas eingehender untersucht und dabei die folgenden Resultate erhalten:

Parahomosaligenin (Parahomosalicylalkohol)



Man stellt diesen dem Saligenin homologen Alkohol mit Vortheil so dar, dass man einige Gramme des Aldehyds mit 50—100 Cc. Wasser übergiesst und hierauf allmählich Natriumamalgam wirken lässt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb durch Bildung des Natriumsalzes des Aldehyds; nach einigen Tagen wird sie wieder farblos. Um mit Sicherheit allen Aldehyd in Alkohol überzuführen, unterhält man die Wasserstoffentwicklung noch 1—2 Tage. Dann setzt man zu der vom Quecksilber abgegossenen Flüssigkeit vorsichtig sehr verdünnte Schwefelsäure, jedoch nicht im Ueberschuss, da der Alkohol von freier Säure zerstört wird. Selbst wenn man die Schwefelsäure in sehr verdünntem Zustand und nur langsam zusetzt, pflegen sich geringe Mengen eines fremden Körpers auszuschcheiden, während