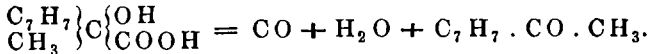


	Berechnet	Gefunden	
C	66.67	67.17	67.14
H	6.67	6.96	6.74.

Die Säure löst sich sehr leicht in lauem Wasser und Alkohol, sowie in alkalischen Flüssigkeiten; ihr Bariumsalz (aus der Menge Barium berechnet, welche von einer gewogenen Menge der Säure beim Digeriren mit aufgeschlammtem Bariumcarbonat gelöst wurde) enthielt 27.65 pCt. Barium; berechnet 27.68 pCt.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt die Säure in Kohlenoxyd und wahrscheinlich Phenylaceton nach der Gleichung



Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor wird die Säure nicht verändert, wohl aber, wenn man sie mit diesen Reagentien bis 150° erhitzt. Dabei entsteht neben gewissen Mengen eines nicht sauren Oeles eine kleine Menge einer in Ammoniak löslichen, öligen Substanz.

Ob in letzterer wirklich eine Säure vorlag, welche an Stelle des Hydroxyls der Benzylmethylglycolsäure ein Wasserstoffatom enthielt und demnach identisch mit der von Conrad aus Methylbenzylacetessigäther erhaltenen Methylbenzylessigsäure (Schmp. 34°) sein musste, bleibt dahingestellt, da die Säure nicht zum Erstarren zu bringen war und zur weiteren Reinigung die Menge derselben nicht ausreichte.

Auch die Versuche, aus der Benzylmethylglycolsäure resp. deren Aether durch einfaches Erhitzen oder nach dem Vorgang von Frankland und Duppa (Ann. Chem. Pharm. 136, 1) durch Kochen mit Phosphortrichlorid Wasser abzuspalten und zu einer, eventuell mit der genannten Perkin'schen Phenylcrotonsäure identischen Säure zu gelangen, gaben kein Resultat, weil tiefere, complicirte Zersetzungen eintraten und das Material ausging.

216. C. Schall: Ueber die mittelst der Tetrachlorkohlenstoff-Reaction aus den drei isomeren Kresolen darstellbaren Oxytoluylsäuren und die Oxydation der letzteren zu Oxyptalsäuren (Phenoldicarbonensäuren).

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

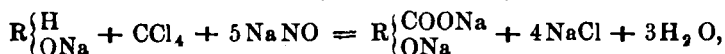
(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. März vom Verfasser.)

Aus den drei isomeren Kresolen lassen sich, wie Tiemann und Schotten¹⁾ gezeigt haben, fünf isomere Oxytoluylaldehyde erhalten. Durch ihr chemisches Verhalten sind drei von diesen Verbindungen als Homosalicylaldehyde, zwei als Homoparoxybenzaldehyde charakte-

¹⁾ Diese Berichte XI, 767.

risirt. Bei der Oxydation gehen die ersteren in drei isomere Homosalicylsäuren, die letzteren in zwei isomere Homoparoxybenzoësäuren über. Die drei Homosalicylsäuren, welche früher als α -, β - und γ -Kresotinsäure bezeichnet wurden, können mittelst der Kohlensäure-Reaction aus den Natriumsalzen der drei Kresole direct dargestellt werden; Homoparoxybenzoësäuren entstehen bei diesen Processen nicht.

K. Reimer und Ferd. Tiemann¹⁾ haben ein zweites Verfahren kennen gelehrt, um in dem Benzolkern phenolartiger, aromatischer Verbindungen Wasserstoff durch Carboxyl zu ersetzen, um also Phenole ebenfalls direct in aromatische Oxysäuren umzuwandeln. Es beruht dasselbe auf der in stark alkalischer Lösung eintretenden Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriumphenolate; die Reaction vollzieht sich hierbei nach der folgenden Gleichung:



wobei durch R der mit Wasserstoff und Natrioxyl im Benzolkern vereinigte Rest irgend einer aromatischen Substanz bezeichnet wird.

Die Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumphenolate erfolgt erst bei höherer Temperatur (180—200°), die Tetrachlorkohlenstoff-Reaction tritt dagegen bereits bei 100° ein.

Es ist nun eine bislang ziemlich allgemein gemachte Erfahrung, dass überall da, wo überhaupt Ortho- und Paraderivate aromatischer Verbindungen entstehen, bei höherer Temperatur vorwiegend Ortho-, bei niederer Temperatur aber überwiegend Parasubstitutionsproducte gebildet werden.

Diese Erfahrung ist von Neuem durch die von G. Hasse²⁾ mit Tetrachlorkohlenstoff und Phenol, sowie substituirten Phenolen gemachten Versuche bestätigt worden, bei welchen hauptsächlich solche aromatische Oxycarbonsäuren erhalten wurden, deren Carboxyl zu dem vorhandenen Phenolhydroxyl die Parabeziehung zeigt. Man durfte danach erwarten, dass sich mittelst des Verfahrens der HHrn. Reimer und Tiemann aus den Kresolen neben Homosalicylsäuren auch Homoparoxybenzoësäuren direct darstellen lassen, ja dass dabei die letzteren vorwiegend gebildet werden.

Herr Dr. Tiemann hat mich veranlasst, diese Verhältnisse auf experimentellem Wege klarzustellen und weiter die aus den Kresolen erhaltenen Oxytoluylsäuren in Oxyphthalsäuren überzuführen, um die Beziehungen der Homosalicylsäuren und Homoparoxybenzoësäuren auf der einen Seite, zu den Oxyphthalsäuren auf der anderen Seite endgültig zu ermitteln. Ich habe bei der zuletzt erwähnten Um-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1285.

²⁾ Ebendasselbst X, 2185.

wandlung nach Möglichkeit Bedingungen innegehalten, unter denen Atomverschiebungen im Molekül bis jetzt nicht beobachtet worden sind.

Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Darstellung der Oxytoluylsäuren aus den drei isomeren Kresolen mittelst Tetrachlorkohlenstoffs.

Die zu den nachstehenden Versuchen benutzten Kresole habe ich ebenso wie die HHrn. Tiemann und Schotten¹⁾, d. i. Ortho- und Parakresol aus den Sulfaten der entsprechenden Toluidine mittelst Kaliumnitrits, und Metakresol aus Thymol durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid und Schmelzen der dadurch erzeugten Kresyläther der Phosphorsäure mit Kaliumhydrat, dargestellt. Nur habe ich es zweckmässig gefunden, bei der Bereitung von Metakresol aus Thymol eine etwas grössere Menge Phosphorsäureanhydrid als die genannten Forscher anzuwenden, und habe nach dem Vorgange von Southworth und Max Shepard²⁾ 100 Theile Thymol mit 50 Theilen Phosphorsäureanhydrid erhitzt. Ich habe auf diese Weise unschwer chemisch reine Kresole erhalten; das von mir dargestellte Parakresol siedete bei 198°, das Orthokresol bei 188° und das Metakresol zwischen 199—204°.

Behufs Darstellung der Oxytoluylsäuren habe ich 1 Mol. Kresol mit 1 Mol. Tetrachlorkohlenstoff und 6 Mol. Natriumhydrat, letzteres in dem gleichen Gewichte Wasser gelöst, in einer Röhre eingeschlossen. Um eine bessere Mischung der angewandten Reagentien zu erzielen, fügte ich eine kleine Menge Alkohol hinzu.

Bei der Beschickung einer Röhre bin ich gewöhnlich von 10 g Kresol ausgegangen. Die Röhren wurden in allen Fällen 5—6 Tage bei 100° digerirt, nach welcher Zeit eine Vermehrung der eintretenden Kochsalzabscheidung nicht mehr zu constatiren war. Anwendung einer höheren Temperatur und einer grösseren Menge Alkohol begünstigte die Bildung dunkelroth gefärbter, harzartiger Producte. Nach beendigter Reaction wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, zur Verjagung von Alkohol und überschüssigem Chlorkohlenstoff einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und danach angesäuert.

Oxytoluylsäuren aus Orthokresol.

[Orthohomosalicylsäure und Orthohomoparoxybenzoésäure.³⁾]

Der Röhreninhalt war dunkelroth gefärbt. Die angesäuerte Lösung wurde zur Entfernung des unangegriffenen Orthokresols im

¹⁾ Diese Berichte XI, 768.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXVIII, 269.

³⁾ Die Stellungen sind hier, wie in allen folgenden Fällen, auf das Phenolhydroxyl bezogen.

Dampfströme destillirt; es ging dabei gleichzeitig mit dem Kresol Orthohomosalicylsäure in das heisse Destillat über, welche sich beim Erkalten in Krystallen ausschied und an ihrem bei 162—163° liegenden Schmelzpunkte, der intensiv blauvioletten Eisenreaction, ihrer Löslichkeit in Chloroform etc. als solche erkannt wurde.

Aus der mit Wasserdämpfen behandelten Lösung schieden sich nach dem Eindampfen und Erkalten neben einem dunkelroth gefärbten Harz Krystalle ab, welche sich als ein Gemenge der soeben erwähnten Orthohomosalicylsäure mit einer zweiten Säure erwiesen. Die Krystalle wurden von dem Harz theils mechanisch, theils durch Auskochen mit Wasser, in welchem das Harz nahezu unlöslich ist, getrennt. Aus der von den Krystallen abfiltrirten wässerigen Lösung wurden die letzten Antheile der darin vorhandenen Säuren durch Ausschüteln mit Aether erhalten. Die direct gewonnenen, sowie die beim Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Krystalle des Säuregemisches wurden vereinigt, getrocknet, zerrieben und behufs Abtrennung der Orthohomosalicylsäure auf einem Filter mit Chloroform gewaschen, bis ein Körnchen der dabei ungelöst bleibenden Substanz, in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid keine blauviolette Reaction mehr gab. Der Rückstand wurde mit Calciumcarbonat und Wasser gekocht, wobei das Calciumsalz der in Chloroform schwer löslichen Säure in Lösung ging. Aus dieser Lösung schied Salzsäure die von Tiemann und Schotten ¹⁾ aus Orthohomoparoxybenzaldehyd dargestellte Orthohomoparoxybenzoësäure ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren vollständig rein erhalten und durch den bei 172—173° liegenden Schmelzpunkt, den Krystallwassergehalt (die Säure krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser) und ihr Verhalten gegen Reagentien als solche charakterisirt wurde.

Von der Orthohomoparoxybenzoësäure entstehen unter den angegebenen Bedingungen ziemlich erhebliche Mengen, ich habe im Durchschnitt 40 pCt. von dem Gewicht des angewandten Kresols erhalten; von der Orthohomosalicylsäure dagegen bilden sich nur sehr kleine Quantitäten.

Oxytoluylsäuren aus Metakresol.

(Metahomosalicylsäure und Metahomoparoxybenzoësäure.)

Die angesäuerte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Ammon neutralisirt, wobei sich die unter dem Einflusse der starken Natronlauge aus dem Glase aufgelöste Kieselsäure, welche beim späteren Ausschüteln der Flüssigkeit mit Aether hinderlich ist, zusammen mit einem Theil des gebildeten, dunkel gefärbten Harzes, sowie fast die gesammte Menge des unangegriffenen Kresols abschied. Die davon getrennte

¹⁾ Diese Berichte XI, 777.

mit Wasser stark verdünnte Lösung wurde wieder angesäuert, wodurch eine neue Ausscheidung einer tiefrothen zum Theil krystallinischen Materie erfolgte. Als dieselbe sich nicht mehr vermehrte, filtrirte ich die gewöhnlich hellroth gefärbte Flüssigkeit, übersättigte schwach mit Alkali, wobei die Lösung aufdunkelte, dampfte ein, säuerte abermals an, liess von Neuem auskrystallisiren und wiederholte die Operationen des Alkalischemachens, Eindampfens, Ansäuerns und Ausscheidenlassens, so lange die angesäuerte Flüssigkeit noch einen deutlich rothen Farbenton zeigte. In die erwähnten Ausscheidungen gehen nur sehr geringe Mengen der gebildeten Oxytoluylsäuren über, wenn man das Concentriren nicht zu weit treibt.

Sobald die Farbe der Lösung der oben erläuterten Anforderung genügte, übersättigte ich die Flüssigkeit schwach mit Alkali, engte sie durch Eindampfen stark ein und schied die gebildeten Oxytoluylsäuren mittelst Salzsäure ab. Um auch die in der Lösung zurückbleibenden Antheile dieser Säuren zu gewinnen, schüttelte ich mit Aether aus, vereinigte den beim Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand mit den durch Salzsäure ausgefällten Krystallen, trocknete, zerrieb und wusch die gepulverte Masse mit Chloroform aus, bis eine kleine Probe der dabei ungelöst bleibenden Substanz, in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid nicht mehr eine blauviolette, sondern braune Reaction gab.

Von Chloroform wird Metahomosalicylsäure aufgenommen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser anschwer im reinen Zustande erhalten werden konnte. Das von Chloroform Ungelöste wurde in wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Beim Erkalten schied sich Metahomoparaxybenzoësäure aus, welche an ihrem bei $177-178^{\circ}$ liegenden Schmelzpunkt, ihrem Krystallwassergehalt (die Verbindung krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser) und ihrem chemischen Verhalten als solche erkannt wurde.

Die beim Ansäuern der noch stark verdünnten Lösung erhaltenen ersten Ausscheidungen bestanden aus einem Gemisch von einem rothen Farbstoff, welcher ausgesprochen saure Eigenschaften besitzt und durch Kohlensäure aus alkalischen Lösungen nicht gefällt wird, von Metahomosalicylsäure, und einer zweiten Säure, welche in ihrem chemischen Verhalten der α -Oxyisophtalsäure (α -Phenoldicarbonsäure) nahe steht. Der rothe Farbstoff kann von dem Säuregemisch theils mechanisch, theils durch Auskochen mit Wasser getrennt werden. Die Metahomosalicylsäure ist von der zweiten soeben erwähnten Säure durch Chloroform zu scheiden, in welchem die letztere unlöslich ist. Die sich der α -Oxyisophtalsäure ähnlich verhaltende Verbindung scheidet sich beim Erkalten ihrer wässerigen Lösung als feines Pulver ab, giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Reaction und ist wahrscheinlich eine

Homoalphaoxyisophtalsäure. Ich habe die Untersuchung dieser Säure nicht weiter geführt, da dieselbe für die Lösung der mir gestellten Aufgabe ohne Belang war.

Es gelingt nicht, den grösseren Theil der Metahomosalicylsäure durch Destillation im Dampfstrom abzuscheiden, da dieselbe mit Wasserdämpfen zu wenig flüchtig ist.

Aus 20 Theilen Metakresol habe ich auf die angegebene Weise 4 Theile Metahomoparoxybenzoësäure, weniger als 1 Theil Metahomosalicylsäure, sowie kleine Mengen der soeben erwähnten von mir nicht weiter untersuchten Säure erhalten. Etwa 10 Theile Kresol waren unangegriffen geblieben, der Rest war in Farbstoffe umgewandelt.

Oxytoluylsäure aus Parakresol. (Parahomosalicylsäure.)

Die angesäuerte Lösung wurde, wie bei der Verarbeitung des Metakresols, zur Abscheidung der Kieselsäure und des unangegriffenen Kresols mit kohlen saurem Ammon übersättigt, filtrirt, wieder angesäuert, und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung entzog ich die darin vorhandene Oxytoluylsäure durch Schütteln mit einer wässrigen Lösung von kohlen saurem Ammon. Beim Ansäuern der letzteren fiel alsbald reine Parahomosalicylsäure, welche durch ihren bei 151° liegenden Schmelzpunkt, die blauviolette Eisenreaction und ihr Verhalten im Allgemeinen als solche charakterisirt wurde. Eine damit isomere, sich der Paroxybenzoësäure analog verhaltende Säure bildet sich bei der obigen Reaction aus dem Parakresol nicht; es steht dies Verhalten mit der Kekulé'schen Benzoltheorie im Einklang. Die Ausbeute an Parahomosalicylsäure war eine geringe.

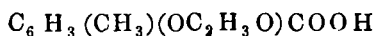
Durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche ist mithin dargethan, dass bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf stark alkalische Lösungen der drei isomeren Kresole fünf Oxytoluylsäuren gebildet werden, welche den mittelst der Chloroform-Reaction aus den Kresolen dargestellten fünf Oxytoluylaldehyden entsprechen. Die Tetrachlorkohlenstoffreaction kann jedoch mit Vorthail nur zur Darstellung der beiden Homoparaoxybenzoësäuren, welche aus Ortho- und Metakresol in erheblicherer Menge entstehen, verwandt werden; sie kommt, soweit es sich um Homosalicylsäuren handelt, nur als Bildungsweise, nicht aber als Darstellungsweise derselben in Betracht. Auch meine Versuche bestätigen daher die im Anfange dieses Aufsatzes erwähnte allgemeine Erfahrung, dass die bei niederer Temperatur verlaufenden Reactionen vornehmlich zur Bildung von Parasubstitutionsproducten aromatischer Verbindungen Veranlassung geben, wenn überhaupt Para- und Orthoderivate derselben in Frage kommen.

Die für die nachstehenden Versuche erforderlichen grösseren Mengen der drei isomeren Homosalicylsäuren habe ich durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Natriumverbindungen der drei Kresole dargestellt. Das betreffende Kresol wurde zu dem Ende in der äquivalenten Menge Natronlauge gelöst. Die Lösung dampfte ich unter stetem Umrühren zunächst über freiem Feuer zur Trockne und erhitzte den dabei erhaltenen Rückstand, nachdem ich ihn zerrieben hatte, in einer Retorte unter Durchleiten von Wasserstoff mittelst eines Paraffinbades auf 250° , um die letzten Reste anhaftenden hygroskopischen Wassers zu verjagen. Die Anwendung des Wasserstoffstromes ist, wie schon Ihle¹⁾ gezeigt hat, nothwendig, um eine Verkohlung der stark erhitzten Natriumkresolate zu verhüten. Bei dem nachherigen Durchleiten von Kohlensäure liess ich die Temperatur auf $190-180^{\circ}$ sinken.

Aus 20 Theilen Kresol habe ich mittelst dieses Verfahrens gewöhnlich 6—7 Theile reine Homosalicylsäure erhalten.

Umwandlung der Oxytoluylsäuren in Oxyphthalsäuren.

Bei der Ueberführung der Oxytoluylsäuren in Oxyphthalsäuren ist die Methylgruppe der ersteren zu einer Carboxylgruppe zu oxydiren. Es kann dies durch Schmelzen mit Kaliumhydrat geschehen. Ich habe diese Methode nicht befolgt, weil dabei in vereinzelt Fällen Atomverschiebungen im Molekül beobachtet worden sind. In wässriger Lösung auf die Oxytoluylsäuren einwirkende oxydierende Agentien greifen nicht die Methylgruppe, sondern den Benzolkern an; ich suchte diesem Uebelstand zuerst durch Anwendung der Acetoxytoluylsäuren



zu begegnen, habe aber die dahin zielenden Versuche wieder aufgegeben, weil die Acetderivate der Oxytoluylsäuren und namentlich der Homosalicylsäuren sich nur schwierig erhalten lassen und äusserst leicht unter Rückbildung von Essigsäure und Oxytoluylsäure zersetzt werden. Sehr beständig, wenn auch aus den Homosalicylsäuren ebenfalls schwierig zu bereiten, sind die Methoxytoluylsäuren



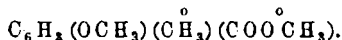
dieselben können durch Einwirkung von Jodmethyl auf die secundären Natriumsalze der Oxytoluylsäuren $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{ONa})(\text{COONa})]$ dargestellt werden; man erhält dabei allerdings nicht die Methoxytoluylsäuren direct, sondern deren Methyläther. Mit der Isolirung dieser Verbindungen habe ich mich zunächst beschäftigt und dabei das folgende Verfahren zweckmässig gefunden.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie N. F. XIV, 456.

Darstellung der Methyläther der Methoxytoluylsäuren.

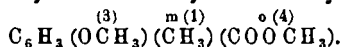
Man löst 1 Theil der betreffenden Oxytoluylsäure in 10 Theilen Methylalkohol in einem Kölbchen auf, fügt 2 Aequivalente durch Eintauchen in Methylalkohol gereinigtes, unter Steinöl abgewogenes Natrium hinzu, verjagt nach dem Auflösen desselben den Methylalkohol und trocknet das dabei zurückbleibende, secundaire Natriumsalz bei 100°. Die Parahomosalicylsäure giebt ein in Methylalkohol schwer lösliches Natriumsalz, welches sich sofort nach dem Auflösen des Natriums krystallinisch abscheidet. Die vollständig trockenen Natriumsalze werden mit der doppelten Menge des von der Theorie verlangten Jodmethyls 2½ Stunde im geschlossenen Rohre bei 140—150° digerirt. Man verdunstet danach das überschüssige Jodmethyl, fügt Wasser hinzu, nimmt das Reactionsproduct in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit stark verdünnter Kalilauge, um die nicht völlig ätherificirten Verbindungen, welche noch saure Eigenschaften zeigen, zu entfernen. Die vollständige Aetherificirung der Homoparoxybenzoësäuren gelingt leicht; bei Darstellung der entsprechenden Derivate der Homosalicylsäuren muss man aber das Schütteln der ätherischen Lösung mit Kalilauge fortsetzen, bis der beim Verdunsten einer kleinen Probe des Aethers bleibende Rückstand, mit Alkohol und Eisenchlorid versetzt, keine oder wenigstens keine deutlich blauviolette Reaction mehr giebt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt dann nahezu reiner methoxytoluylsaurer Methyläther zurück.

1) Methylorthohomosalicylsaurer Methyläther



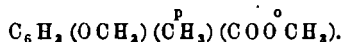
Derselbe wurde als ein braun gefärbtes Oel, jedoch nie absolut frei von orthohomosalicylsaurem Methyläther erhalten.

2) Methylmetahomosalicylsaurer Methyläther



Derselbe ist ein schwerflüssiges Oel.

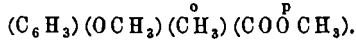
3) Methylparahomosalicylsaurer Methyläther



Dickliches, den beiden vorstehenden Verbindungen ähnliches Liquidum.

Die drei methylhomosalicylsauren Methyläther besitzen sämmtlich einen an Gaultheriaöl erinnernden Geruch, die Aether der Ortho- und Paraverbindung riechen nahezu gleich und nur der Aether der Meta-säure zeigt in dieser Beziehung einen bemerkbaren Unterschied. Die drei Aether sieden bei directer Destillation unter theilweiser Zersetzung.

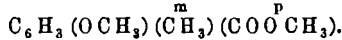
4) Methylorthohomoparoxybenzoësaurer Methyläther (Orthohomoanissaurer Methyläther)



Die Verbindung scheidet sich aus ihrer mit Thierkohle entfärbten, alkoholischen Lösung beim Versetzen mit Wasser in Blättchen aus, welche bei 67° schmelzen, selbst in heissem Wasser schwer löslich sind, von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform aber leicht aufgenommen werden. Die Analyse des Körpers führte zu folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	66.66 pCt.	66.27 pCt.
H ₁₂	12	6.66 -	6.83 -
O ₃	48	26.68 -	—
	180	100.00 pCt.	

5) Methylmetahomoparoxybenzoësaurer Methyläther (Metahomoanissaurer Methyläther)

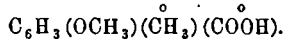


Die Verbindung ist ein schwerflüssiges Oel.

Darstellung der Methoxytoluylsäuren aus den Methyläthern derselben.

Die beschriebenen fünf Methyläther sind sämmtlich mit Wasserdämpfen flüchtig und können durch Destillation im Dampfstrom farblos erhalten werden. Zur Verseifung der auf diese Weise gereinigten Verbindungen wurde das Destillat mit überschüssigem Alkali versetzt und unter häufigem Umrühren solange erhitzt, bis die darin vorhandenen Oeltropfen sich aufgelöst hatten. Ich filtrirte dann, dampfte ein und schied aus der concentrirten Lösung die Methoxytoluylsäure durch Salzsäure ab.

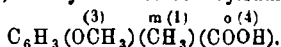
1) Methylorthohomosalicylsäure



Dieselbe musste stets durch fractionirte Fällung von Spuren anhaftender Orthohomosalicylsäure getrennt werden. Die letztere wird aus alkalischer Lösung zuerst niedergeschlagen.

Die Methylorthohomosalicylsäure schmilzt bei 81° und scheidet sich aus heissen, wässrigen Lösungen anfangs milchig, später in federförmig verzweigten Nadeln ab. Ich habe diese und die Parasäure nicht analysirt, weil ich von beiden Verbindungen nicht sehr erhebliche Mengen in völlig reinem Zustande erhalten habe, und weil die angegebene Zusammensetzung derselben überdies durch die Analyse ihrer nächsten Umwandlungsproducte controlirt worden ist.

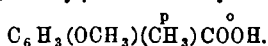
2) Methylmetahomosalicylsäure



Die Verbindung wird beim Ansäuern als flockiger Niederschlag erhalten, welcher sich rasch in Aggregate feiner Krystallnadeln umwandelt. Die Säure ist in siedendem Wasser leicht löslich. Die Lösung trübt sich beim Erkalten und setzt allmählich grosse Krystallblätter ab, welche beim Trocknen zu einer seideglänzenden Masse zusammenbacken. Die reine Verbindung schmilzt bei 103—104°, und gab bei der Verbrennung die folgenden Zahlen:

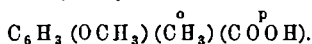
	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₉	108	65.06 pCt.	64.53	64.84 pCt.
H ₁₀	10	6.03 -	6.12	6.23 -
O ₃	48	28.91 -	—	—
	166	100.00 pCt.		

3) Methylparahomosalicylsäure



Die Substanz scheidet sich beim Ansäuern der noch heissen alkalischen Lösung als ein Oel ab, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt sie in langen, dünnen Nadeln, welche bei 67° schmelzen. Wenn die Methylsäure mit viel unveränderter Parahomosalicylsäure verunreinigt ist, resultiren beim Ansäuern sofort feste Ausscheidungen; beide Substanzen können durch fractionirtes Fällen von einander getrennt werden, da die Parahomosalicylsäure vor ihrem Methylderivat durch Salzsäure abgeschieden wird.

4) Methylorthohomoparoxybenzoësäure (Orthohomoanissäure)

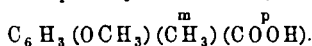


Die Säure wird durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung als weisses, selbst in siedendem Wasser schwer lösliches Pulver gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie in seideglänzenden, bei 192—193° schmelzenden, mikroskopischen Nadeln.

Verbrennung:

	Theorie	Versuch
C	65.06 pCt.	65.40 pCt.
H	6.03 -	6.48 -

5) Methylmetahomoparoxybenzoësäure (Metahomoanissäure)



Die Verbindung löst sich in heissem Wasser leichter als die Orthohomoanissäure und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in langen bei 176° schmelzenden Nadeln. Die trockne Substanz wird

durch Reiben elektrisch, so dass beim Pulverisiren die Theilchen auseinander stieben.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C	65.06 pCt.	65.54 pCt.
H	6.03 -	6.45 - .

Weitere Eigenschaften und Verhalten der fünf Methoxytoluylsäuren.

Die von mir untersuchten Oxytoluylsäuren und ihre Methylderivate zeigen die folgenden Schmelzpunktsunterschiede:

		Differenz
O-H-Salicylsäure 164 ⁰ , ¹⁾	Methyl-O-H-Salicylsäure	81 83 ⁰
M-H- - 173 ⁰	- -M-H- -	103 70 ⁰
P-H- - 151 ⁰	- -P-H- -	67 84 ⁰
O-H-Paroxybenzoësäure 172 ⁰ ,	O-H-Anissäure	192 20 ⁰
M-H- - 178 ⁰ ,	M-H- -	176 2 ⁰ .

Wie ersichtlich wird der Schmelzpunkt der Homosalicylsäuren durch Umwandlung ihres Phenolhydroxyls in Methoxyl um eine annähernd gleiche Anzahl von Graden herabgedrückt; es ist bemerkenswerth, dass durch die gleiche Umwandlung der Schmelzpunkt der Orthohomoparoxybenzoësäure um 20⁰ erhöht, der der Metahomoparoxybenzoësäure dagegen kaum verändert wird.

Die Methylhomosalicylsäuren sind in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich; die beiden Homoanissäuren lösen sich etwas schwieriger in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer aber und erst beim Erwärmen in Chloroform und Benzol.

Keine der von mir untersuchten Methoxytoluylsäuren giebt mit Eisenchlorid eine Reaction.

Mässig concentrirte, mit Ammoniak neutralisirte Lösungen der obigen Methoxytoluylsäuren geben die in nachstehender Tabelle verzeichneten Reactionen.

Umwandlung der Methoxytoluylsäuren in Methoxyphthalensäuren.

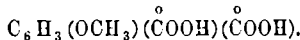
Behufs Oxydation der Methoxysalicylsäuren zu Methoxyphthalensäuren löste ich die ersteren in verdünnter Kalilauge auf, fügte festes Kaliumpermanganat und soviel Wasser hinzu, dass eine Chamaeleonlösung im Verhältniss von 1:200 entstand. Wenn ich es mit reinen Methoxytoluylsäuren zu thun hatte, wandte ich auf 1 Theil der zu

¹⁾ Den Schmelzpunkt der vollständig reinen Orthohomosalicylsäure habe ich etwas höher als Ihle, Tiemann und Schotten (160⁰) bei 164⁰ gefunden.

mit:	Bariumchlorid	Silbernitrat	Kupfersulfat	Bleiacetat
1) Methyl-O-H-Salicylsäure	keine Fällung,	weisser Niederschlag, in heissem Wasser löslich, daraus in Nadeln krystallisirend,	grüner Niederschlag, in heissem Wasser unlöslich,	weisser Niederschlag, in heissem Wasser unlöslich,
2) Methyl-M-H-Salicylsäure	ebenso,	weisser Niederschlag, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in laugen Nadeln zu erhalten,	blaugrüne, in heissem Wasser unlösliche Fällung,	weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag,
3) Methyl-P-H-Salicylsäure	ebenso,	keine Fällung, beim Verdunsten krystallisirt das Silbersalz in Nadeln,	grünflockige, in Wasser unlösliche Fällung,	weisser, in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag,
4) O-H-Anissäure	aus concentrirten Lösungen allmählich krystallinische Fällung,	weisser, käsiger Niederschlag; das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln,	grüner, in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag,	weisser, käsiger Niederschlag, in heissem Wasser löslich, scheidet sich daraus in warzenförmigen Krystallgruppen ab,
5) M-H-Anissäure	keine Fällung,	ebenso	blaugrüne, in heissem Wasser unlösliche Fällung,	weisser, flockiger, in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

oxydirenden Verbindung 2 Theile Kaliumpermanganat an, wenn mit Oxytoluylsäuren verunreinigte Methoxytoluylsäuren zu oxydiren waren, verdoppelte ich die Menge des Oxydationsmittels, um dadurch die wenig widerstandsfähigen Oxyssäuren vollständig zu zerstören. Nachdem ich durch die rothe Lösung 4—5 Stunden Wasserdämpfe geleitet hatte, zerstörte ich das noch unzersetzte Kaliumpermanganat durch Hinzufügen von etwas Alkohol, filtrirte vom angeschiedenen Mangan-superoxyhydrat ab, dampfte das Filtrat bis auf ein kleines Volum ein und schied daraus die gebildeten Methoxyptalsäuren durch Salzsäure ab.

1) β -Methoxyisoptalsäure (aus Methylorthohomosalicylsäure)¹⁾

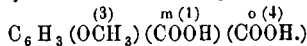


Dieselbe wird aus ihrer alkalischen Lösung als weisser, kaum krystallinischer Niederschlag gefällt. Sie ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in an den Enden abgeschrägten Prismen, welche bei 216—218° unter Bräunung und Sublimation schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C ₉	108	55.10 pCt.	55.12 pCt.
H ₈	8	4.08 -	4.13 -
O ₅	80	40.82 -	—
	196	100.00 pCt.	

2) Methoxyterephthalsäure (aus Methylmetahomosalicylsäure)

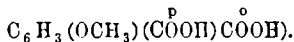


Dieselbe fällt beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung als Pulver aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in Form kleiner, an beiden Enden zugespitzter, häufig rosettenförmig gruppirter Prismen erhalten, welche bei 277—79° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C	55.10 pCt.	55.12 pCt.
H	4.08 -	4.13 -

3) α -Methoxyisoptalsäure (aus Methylparahomosalicylsäure)



Dieselbe wird aus Lösungen ihres Kalisalzes durch Salzsäure als fein krystallinischer Niederschlag gefällt. Durch Umkrystallisiren aus

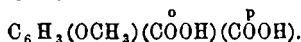
¹⁾ Die Namen, welche ich dieser, wie den folgenden Methoxyptalsäuren gegeben habe, finden in der weiter unten beschriebenen Umwandlung dieser Säuren in die entsprechenden Oxyptalsäuren ihre Begründung.

Wasser wird sie in mikroskopischen, an beiden Enden keilförmig zugespitzten Nadeln erhalten, welche entweder rosettenförmig gruppiert oder zu zweien unter einem Winkel von 60° aneinander gelagert sind und bei 261° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C	55.10 pCt.	55.02 pCt.
H	4.08 -	4.47 -

4) α -Methoxyisophtalsäure (aus Orthohomoanisäure)

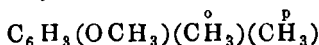


Auch durch Oxydation der Orthohomoanisäure entsteht eine bei 261° schmelzende Säure, welche sich bei einem genauen Vergleich der Eigenschaften und des chemischen Verhaltens mit der soeben beschriebenen α -Methoxyisophtalsäure durchaus identisch erwies.

Elementaranalyse:

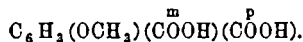
	Theorie	Versuch
C	55.10 pCt.	54.99 pCt.
H	4.08 -	4.21 -

Die nämliche Verbindung ist von Jacobsen ¹⁾ durch Oxydation von α -Metaxylenol-Methyläther



erhalten worden. Jacobsen giebt allerdings den Schmelzpunkt seiner Säure bei 245° , also 16° niedriger an, als ich den Schmelzpunkt der α -Methoxyisophtalsäure bei Darstellung derselben aus zwei verschiedenen Ausgangsmaterialien (Methylparahomosalicylsäure und Orthohomoanisäure) übereinstimmend gefunden habe; gleichwohl lässt die von Jacobsen gegebene Beschreibung keinen Zweifel zu, dass derselbe es mit dem nämlichen Körper wie ich zu thun hatte.

5) Methoxyorthophtalsäure (aus Metahomoanisäure)



Dieselbe wird durch Mineralsäuren nur aus stark concentrirten Lösungen ihrer Salze gefällt; aus verdünnteren angesäuerten Lösungen gewinnt man sie am besten durch Ausschütteln mit Aether. Sie krystallisirt aus Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln, welche in völlig reinem Zustande unter vorherigem Weichwerden und theilweiser Sublimation zwischen 138 — 144° schmelzen. Die wieder erstarrte Masse, sowie das Sublimat schmelzen genau bei 93° . Da dieses Verhalten auf die Bildung eines Anhydrids schliessen liess, wurde eine grössere

¹⁾ Diese Berichte XI, 898.

Menge der obigen Säure im Reagenrohr auf dem Sandbade unter Durchleiten eines Stromes trockener Kohlensäure erhitzt; es entstand dabei ein aus nahezu centimeterlangen Nadeln bestehendes Sublimat, welches bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferte:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	60.67 pCt.	60.22 pCt.
H ₆	6	3.41 -	3.17 -
O ₄	64	35.92 -	—
	178	100.00 pCt.	

Der Uebergang der obigen Säure beim Schmelzen und Sublimiren in ihr Anhydrid ist damit constatirt. Aus dem Anhydrid wird beim Kochen desselben mit wenig Wasser und Verdunsten der entstandenen Lösung über Schwefelsäure die ursprüngliche Säure zurückerhalten.

Um die Zusammensetzung auch der letzteren zu controliren, habe ich ihr Silbersalz analysirt und bin dabei zu der folgenden Zahl gelangt:

	Berchnct für C ₉ H ₆ Ag ₂ O ₅	Gefunden
Ag	52.65 pCt.	53.18 pCt.

Zu dem vorstehenden Versuch habe ich eine mittelst Salzsäure abgeschiedene Probe der Säure verwandt; der Silbergehalt ist ein wenig zu hoch gefunden, weil es mir nicht gelungen ist, die letzten Spuren anhaftender Salzsäure abzutrennen.

Weitere Eigenschaften und Verhalten der Methoxyptalsäuren.

Die von mir dargestellten Methoxyptalsäuren krystallisiren in Nadeln, welche häufig zu zweien unter einem Winkel von 60° aneinander gelagert sind; ihre wässerigen Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt, sondern geben damit gelbe Fällungen. Die obigen Methoxyptalsäuren sind in Chloroform und Benzol fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol. Von Aether werden β -Methoxyisoptalsäure und Methoxyorthoptalsäure leicht, Methoxyterephtalsäure und α -Methoxyisoptalsäure schwieriger aufgenommen. In kaltem Wasser löst sich β -Methoxyisoptalsäure leicht, Methoxyorthoptalsäure noch leichter, α -Methoxyisoptalsäure und Methoxyterephtalsäure sind darin nahezu unlöslich. In heissem Wasser sind die beiden ersteren Säuren sehr leicht, die beiden letzteren schwierig löslich. Mässig concentrirte neutrale Ammoniaksalzlösungen der obigen vier Methoxyptalsäuren zeigen gegen die gewöhnlich angewandten Reagentien das in nachstehender Tabelle verzeichnete Verhalten.

Es geben:

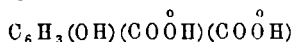
mit:	Bariumchlorid	Silbernitrat	Kupfersulfat	Bleiacetat
1) β -Methoxyisophtalsäure	keine Fällung,	keine Fällung,	keine Fällung,	weisse, flockige Fällung; das Salz löst sich in heissem Wasser und krystallisiert beim Erkalten in Nadeln,
2) Methoxyterephtalsäure	ebenso,	weisser Niederschlag, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Nadeln zu erhalten,	blaugrüne, flockige Fällung, in heissem Wasser etwas löslich,	flockige, weisse, beim Erhitzen krystallinisch werdende Fällung, in heissem Wasser unlöslich,
3) α -Methoxyisophtalsäure	ebenso,	voluminöse, käsig-e Fällung. Das Salz löst sich in heissem Wasser und krystallisiert beim Erkalten in Nadeln,	blaugrüner Niederschlag, in heissem Wasser unlöslich,	ebenso,
4) Methoxyorthophtalsäure	weisse, pulverige, in viel Wasser lösliche Fällung,	weisser, käsiger Niederschlag, in heissem Wasser schwer löslich,	keine Fällung,	weisser, flockiger, in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag.

Entmethylierung der Methoxyphthalsäuren.

Die Umwandlung der Methoxyphthalsäuren in Oxyphthalsäuren habe ich zunächst immer durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck bewirkt. Zu dem Ende wurde ein Theil der betreffenden Methoxyphthalsäure mit ca. 60 Theilen eines Gemisches aus 1 Theil Salzsäure von 1.10 Vol. Gew. und 1 Theil Wasser 18—20 Stunden in geschlossenem Rohre bei einer 160° kaum übersteigenden Temperatur digerirt. Die so dargestellten Oxyphthalsäuren waren stets mehr oder weniger gelb gefärbt und mussten durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden.

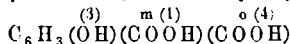
Ich habe ferner die Methoxyphthalsäuren auch durch Schmelzen mit Kaliumhydrat, welchen Process ich immer nur etwa eine Minute andauern liess, entmethyliert und constatirt, dass auf diesem Wege genau dieselben Oxyphthalsäuren wie bei der Digestion der Methoxyphthalsäuren mit Salzsäure gebildet werden.

1) β -Oxyisophthalsäure (aus β -Methoxyisophthalsäure)



wurde in langen, feinen, biegsamen, in heissem Wasser unschwer löslichen Nadeln erhalten, welche, lufttrocken, bei 239° schmolzen. Die wässrige Lösung derselben zeigte eine schwach blauviolette Fluorescenz und gab mit Eisenchlorid eine kirschrothe Reaction. Das neutrale Bariumsalz der Säure war schwer löslich und schied sich beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung krystallinisch ab. Durch das beschriebene Verhalten wird die obige Verbindung als β -Oxyisophthalsäure charakterisirt, welche zuerst von Tiemann und Reimer¹⁾ durch Oxydation der Orthoaldehydosilylsäure und später von Hasse²⁾ mittelst der Tetrachlorkohlenstoff-Reaction aus Salicylsäure erhalten, sowie neuerdings allem Anschein nach von Jacobsen³⁾ aus einem bei 96° schmelzenden, dem β -Metaxylenol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_3)(\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_3)$ entsprechenden β -Metaxylsulfamid dargestellt worden ist.

2) Oxyterephthalsäure (aus Methoxyterephthalsäure)



wurde als ein krystallinisches, in heissem Wasser sehr schwer lösliches, bei 280° noch nicht schmelzendes Pulver erhalten. Die Säure wurde als solche durch Umwandlung in ihr bei 178° schmelzendes Dinitroderivat $\text{C}_8\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{O}_5$ und durch Darstellung ihres bei 94° schmelzenden Dimethyläthers $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOCH}_3)_2$ charakterisirt.

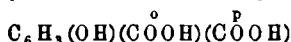
¹⁾ Diese Berichte X, 1562.

²⁾ Ebendasselbst X, 2194.

³⁾ Ebendasselbst XI, 902.

Die Oxyterephthalsäure ist zuerst von Warren de la Rue und Hugo Müller ¹⁾ erhalten worden, Burkhardt ²⁾ hat die geeigneten Bedingungen zu ihrer Darstellung, ihr chemisches Verhalten, sowie ihre Derivate eingehend studirt, Jacobsen hat die nämliche Verbindung durch Schmelzen von Paraxylenol ³⁾, Thymol und Carvacrol ⁴⁾ mit Kaliumhydrat gewonnen; aus Thymol hat sie auf gleichem Wege Barth ⁵⁾ dargestellt.

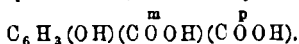
3) α -Oxyisophthalsäure (aus α -Methoxyisophthalsäure)



wurde in charakteristischen, unter einem Winkel von 60° aneinandergelagerten, in Wasser schwer löslichen Nadeln erhalten, welche über 300° (ich beobachtete 305—306° uncorr.) schmolzen und deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt wurde. Die von mir untersuchten Salze der Säure stimmten in allen Eigenschaften mit den vorliegenden Beschreibungen der Salze der α -Oxyisophthalsäure überein.

Die α -Oxyisophthalsäure ist zuerst von Ost ⁶⁾ mittelst der Kohlensäurereaction aus Salicylsäure, wie auch direct aus Phenol dargestellt worden; Tiemann und Reimer ⁷⁾ haben gezeigt, dass dieselbe bei der Oxydation sowohl von Paraaldehydsalicylsäure, als auch von Orthoaldehydoparoxybenzoësäure entsteht. Jacobsen ⁸⁾ sowie Iles und Remsen ⁹⁾ sind der nämlichen Verbindung bei auf verschiedene Weise ausgeführten Oxydationen und Umsetzungen des α -Metaxyloisulfamids, sowie des demselben entsprechenden α -Metaxylenols begegnet. G. Hasse ¹⁰⁾ hat Salicylsäure mit Hülfe der Tetrachlorkohlenstoff- Reaction in diese Säure umgewandelt.

4) Oxyorthophthalsäure (aus Methoxyorthophthalsäure)



Durch Entmethylieren der Methoxyorthophthalsäure wurde eine in Wasser leicht lösliche Oxyphthalsäure erhalten, welche ich durch Ausschütteln mit Aether isolirte und so in Form mikroskopischer Tafeln erhielt. Eisenchlorid färbte die wässrige Lösung derselben rothgelb. Lässt man die wässrige Lösung der Säure bei 20° langsam

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXI, 96.

²⁾ Diese Berichte X, 144, 1273.

³⁾ Ebendasselbst XI, 381, 571.

⁴⁾ Ebendasselbst XI, 573.

⁵⁾ Ebendasselbst XI, 567.

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. N. F. XIV, 103.

⁷⁾ Diese Berichte X, 1571 und 1572.

⁸⁾ Ebendasselbst XI, 374, 898.

⁹⁾ Ebendasselbst XI, 597.

¹⁰⁾ Ebendasselbst X, 2194.

verdunsten, so bilden sich an beiden Enden zugespitzte Prismen, welche oft an einem Ende gabelförmig getheilt, oft unter einem Winkel von 60° gekreuzt oder zu sternförmigen Gruppen vereinigt sind und mithin Krystallformen zeigen, wie sie von Ost bei der α -Oxyisophtalsäure und von mir bei fast allen Oxyphthalsäuren, sowie deren Methyl-derivaten beobachtet worden sind.

Die bei 100° getrocknete Substanz schmolz unter Aufschäumen bei 181° , die wieder erstarrte Masse stets bei 163° . Die bei letzterer Temperatur schmelzende Verbindung lässt sich im reinen Zustande gewinnen, wenn man die obige Oxyphthalsäure im Reagenrohr mittelst eines Paraffinbades unter Durchleiten von Kohlensäure einige Zeit auf 200 — 210° erhitzt; es sublimiren dabei federartig vereinigte Nadeln, welche durch Auflösen in Wasser leicht in die ursprüngliche, bei 181° schmelzende Säure zurückverwandelt werden konnten. Der bei 163° schmelzende Körper kann daher nur ein Anhydrid der letzteren sein.

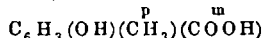
Durch Versetzen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der obigen Oxyphthalsäure mit Silbernitrat wurde ein in Wasser schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes Silbersalz erhalten. Bleiacetat fällt aus derselben Lösung ein flockiges, in Wasser unlösliches Bleisalz.

Die beschriebenen Eigenschaften der obigen Oxyphthalsäure stimmen genau mit denen überein, welche Baeyer ¹⁾ von der aus Amidophthalsäure dargestellten Oxyorthophthalsäure angiebt, so dass an der Identität beider Verbindungen nicht gezweifelt werden kann. Zum Ueberfluss habe ich durch Zusammenschmelzen meiner Säure mit Resorcin auch das von Baeyer beschriebene grüngelbe fluorescirende Oxyfluorescein dargestellt und die Eigenschaften, sowie das Verhalten desselben genau ebenso wie Baeyer gefunden. Durch die Darstellung der Oxyorthophthalsäure aus Metahomoparoxybenzoësäure ist auch die Stellung des Phenolhydroxyls zu den beiden Carboxylgruppen in der zuerst genannten Verbindung aufgeklärt worden; es geht daraus hervor, dass das Phenolhydroxyl in dieser Säure sich zu einem der Carboxyle in der Meta-, zu dem zweiten in der Parabeziehung befindet.

Die aus den drei isomeren Kresolen bis jetzt darstellbaren fünf isomeren Oxytoluylsäuren lassen sich mithin auf vier Oxyphthalsäuren zurückführen. Zu einer dieser Oxyphthalsäuren der Oxyterephthalsäure steht auch die einzige ²⁾ zur Zeit ausser den obigen fünf Oxytoluylsäuren bekannte Oxytoluylsäure in Beziehung, welche zuerst

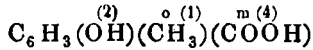
¹⁾ Diese Berichte X, 1079.

²⁾ Die Annahme der Bildung einer siebenten Oxytoluylsäure aus dem Orthoxylenol, für welche Jacobsen (diese Berichte XI, 381 und 574) die Formel



aufgestellt hatte, beruht nach den neueren Untersuchungen dieses Forschers (diese Berichte XII, 473) auf einem Irrthum.

Flesch ¹⁾ aus der sich vom Parapropyltoluol (Cymol) ableitenden Sulfotoluylsäure, von v. Gerichten und W. Rössler ²⁾ aus Chlor-, Brom- und Nitroparatoluylsäure dargestellt worden ist und nach der Untersuchung der zuletzt genannten Forscher als eine Orthohomometoxybenzoësäure



aufgefasst werden muss.

Um die Beziehungen der bis jetzt bekannten sechs Oxytoluylsäuren und deren Derivate zu den bis jetzt bekannten vier Methoxyphthalsäuren und vier Oxyphtalsäuren nochmals in leicht übersichtlicher Weise hervortreten zu lassen, stelle ich diese Verbindungen in der nachfolgenden Tabelle zusammen, in welcher jedes folgende Glied der verschiedenen Reihen ein Abkömmling jedes vorhergehenden ist.

Die Meta- und Parahomosalicylsäure, die Orthohomoparoxybenzoësäure und allem Anschein nach auch die Orthohomosalicylsäure sind bereits von Jacobsen ³⁾ bei Gelegenheit einer Untersuchung der Oxydationsproducte der von ihm dargestellten Xylolsulfonsäuren und Xylenole in die entsprechenden Oxyphtalsäuren umgewandelt worden. Atomverschiebungen im Molecül waren bei den von Jacobsen ausgeführten Processen im hohen Grade unwahrscheinlich gemacht, nachdem dieser Chemiker gezeigt hatte, dass die nämlichen Producte sowohl bei der Oxydation der sich von den Xylolsulfonsäuren ableitenden Xylolsulfamine und dem nachherigen Ersetzen der Sulfamidgruppe durch Hydroxyl, als auch bei dem directen Schmelzen der Xylenole mit Kaliumhydrat entstehen. Gleichwohl hat Jacobsen die Kalischmelze bei seinen Operationen nicht ganz ausschliessen und daher dem Einwande einer möglichen molecularen Umlagerung nicht vollständig begegnen können.

Meine Versuche zeigen nun, dass bei der auf einem Umwege in wässriger Lösung ausgeführten Oxydation der Oxytoluylsäuren in der That die nämlichen Producte wie durch die Kalischmelze aus diesen Verbindungen entstehen und lassen daher Atomverschiebungen im Molecül auch bei der von Jacobsen ausgeführten Umwandlung der Xylolsulfonsäuren in Xylenole und Oxytoluylsäuren im höchsten Grade unwahrscheinlich erscheinen.

1) Diese Berichte VI, 481.

2) Ebendasselbst XI, 1587.

3) Ebendasselbst XI, 374, 570, 898, 902.

<p>1. Orthohomosalicylsäure $C_6H_3(OH)(\overset{\circ}{CH}_2)(\overset{\circ}{COOH})$ Schmelzpunkt 164°</p> <p>Methylorthohomosalicylsäure $C_6H_3(OCH_3)(\overset{\circ}{CH}_2)(\overset{\circ}{COOH})$ Schmelzpunkt 81°</p> <p>β-Methoxyisophtalsäure $C_6H_3(OCH_3)(\overset{\circ}{COOH})(\overset{\circ}{COOH})$ Schmelzpunkt 216—218°</p> <p>1) β-Oxyisophtalsäure $C_6H_3(OH)(\overset{\circ}{COOH})(\overset{\circ}{COOH})$ Schmelzpunkt 242°</p>	<p>2. Metahomosalicylsäure $C_6H_3(OH)(\overset{(3)}{CH_2})(\overset{(1)m}{COOH})(\overset{(4)o}{COOH})$ Schmelzpunkt 173°</p> <p>Methylmetahomosalicylsäure $C_6H_3(OCH_3)(\overset{(3)}{CH_2})(\overset{(1)m}{COOH})(\overset{(4)o}{COOH})$ Schmelzpunkt 103°</p> <hr/> <p>Methoxyterephthalsäure $C_6H_3(OCH_3)(\overset{m}{COOH})(\overset{m}{COOH})$ Schmelzpunkt 277—279°</p> <p>2) Oxyterephthalsäure $C_6H_3(OH)(\overset{(3)}{COOH})(\overset{(1)m}{COOH})(\overset{(4)o}{COOH})$ Schmelzpunkt über 300°</p>	<p>3. Orthohomomethoxybenzoesäure $C_6H_3(OH)(\overset{(2)}{CH_2})(\overset{(1)o}{COOH})(\overset{(4)m}{COOH})$ Schmelzpunkt 203—204°</p> <p>Methylorthohomomethoxybenzoesäure¹⁾ $C_6H_3(OCH_3)(\overset{(2)}{CH_2})(\overset{(1)o}{COOH})(\overset{(4)m}{COOH})$ Schmelzpunkt 156°</p> <hr/> <p>6. Metahomoparoxybenzoesäure $C_6H_3(OH)(\overset{m}{CH_2})(\overset{p}{COOH})(\overset{p}{COOH})$ Schmelzpunkt 178°</p> <p>Metahomoanisäure $C_6H_3(OCH_3)(\overset{m}{CH_2})(\overset{p}{COOH})(\overset{p}{COOH})$ Schmelzpunkt 176°</p> <p>Methoxyorthophtalsäure $C_6H_3(OCH_3)(\overset{m}{COOH})(\overset{p}{COOH})(\overset{p}{COOH})$ Schmelzpunkt 138—144°</p> <p>4) Oxyorthophtalsäure $C_6H_3(OH)(\overset{m}{COOH})(\overset{p}{COOH})(\overset{p}{COOH})$ Schmelzpunkt 181°</p>
<p>4. Parahomosalicylsäure $C_6H_3(OH)(\overset{p}{CH_2})(\overset{p}{COOH})(\overset{p}{COOH})$ Schmelzpunkt 151°</p> <p>Methylparahomosalicylsäure $C_6H_3(OCH_3)(\overset{p}{CH_2})(\overset{p}{COOH})(\overset{p}{COOH})$ Schmelzpunkt 67°</p> <hr/> <p>α-Methoxyisophtalsäure $C_6H_3(OCH_3)(\overset{p}{COOH})(\overset{p}{COOH})(\overset{p}{COOH})$ Schmelzpunkt 261°</p> <p>3) α-Oxyisophtalsäure $C_6H_3(OH)(\overset{p}{COOH})(\overset{p}{COOH})(\overset{p}{COOH})$ Schmelzpunkt über 300°</p>	<p>5. Orthohomoparoxybenzoesäure $C_6H_3(OH)(\overset{o}{CH_2})(\overset{p}{COOH})(\overset{p}{COOH})$ Schmelzpunkt 172°</p> <p>Orthohomoanisäure $C_6H_3(OCH_3)(\overset{o}{CH_2})(\overset{p}{COOH})(\overset{p}{COOH})$ Schmelzpunkt 192°</p>	

¹⁾ W. Rössler und E. v. Gerichten, diese Berichte XI, 1587.