

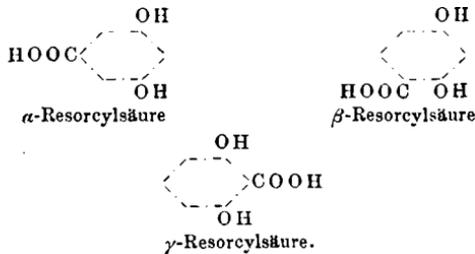
Der Unterschied in der Wirkung ist mit höchster Wahrscheinlichkeit auf den Chlorgehalt des Chloroxaläthylin zurückzuführen. Binz ¹⁾ hat dargethan, dass freies, oder im Organismus freiwerdendes Chlor in hohem Grade befähigt ist, das Gehirn lähmend zu beeinflussen. Der Chlorgehalt des Chloroxaläthylin lässt nun bei der Zerlegung, die dieser Körper im Organismus erleidet, die specifische, erregende Kraft des Oxaläthylin nicht zum Ausdruck gelangen, wo hingegen dieselbe zur vollen Geltung gelangt, wenn das chlorfreie Präparat in den Thierkörper eingeführt wird. Weitere Einzelheiten, sowie die Protokolle der einzelnen Versuche werden demnächst im Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie zur Veröffentlichung gelangen.

Bonn, December 1880.

561. Ferd. Tiemann und A. Parrisius: Ueber Abkömmlinge des Resorcins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXL; vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juli von Hrn. Tiemann.)

Von dem Resorcin sind theoretisch drei isomere Dioxybenzoesäuren abzuleiten, deren Constitution sich durch die folgenden Schemata veranschaulichen lässt:



Wir schlagen vor, die genannten drei Verbindungen Resorcylicsäuren oder Resorcincarbonsäuren zu nennen, um sie als Abkömmlinge des Resorcins zu kennzeichnen, und sie als α -, β - und γ -Resorcylicsäure von einander und von den übrigen Dioxybenzoesäuren zu unterscheiden.

Dioxybenzoesäuren, aus denen sich unter geeigneten Bedingungen Resorcin oder Aethyläther des Resorcins gewinnen lassen, sind mehrere bekannt.

Barth und Senhofer ²⁾ haben aus der Disulfobenzoësäure, welche bei der Einwirkung starker rauchender Schwefelsäure, resp.

¹⁾ Archiv f. exper. Path. u. Pharm. XIII, 139.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CLIX, 217; CLXIV, 109. Berichte Wien. Akad. 1872, II. Abth. 89 und ibid. 1874, II. Abth. 89.

eines Gemisches von rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid auf Benzoesäure als Hauptproduct entsteht, durch Schmelzen mit Kaliumhydrat eine über 220° schmelzende Dioxybenzoesäure dargestellt, deren Diäthylderivat, $C_6H_3(OC_2H_5)_2COOH$, L. v. Barth ¹⁾ durch Abspaltung von Kohlensäure in Diäthylresorcin, $(C_6H_4[OC_2H_5]_2)$, übergeführt hat. Barth und Senhofer ²⁾ haben nachgewiesen, dass die der so eben erwähnten Dioxybenzoesäure entsprechende Disulfobenzoesäure bei dem Schmelzen mit ameisensaurem Natrium in Isophtalsäure übergeht. Es erhellt daraus, dass in der untersuchten Disulfobenzoesäure ein Sulfonsäurerest, $(SO_2.OH)$, und in der damit correspondirenden Dioxybenzoesäure ein Phenolhydroxyl zu der Carboxylgruppe in der Metastellung steht ³⁾. Dass diese Stellungsbeziehung für beide Phenolhydroxyle zutrifft, geht aus der Bildung von Diäthylresorcin, aus der diäthylirten Dioxybenzoesäure hervor. Es kommt within der von Barth und Senhofer dargestellten Dioxybenzoesäure die erste der drei angeführten Formeln zu; sie ist also im Sinne der von uns vorgeschlagenen Nomenclatur als α -Resorcyssäure zu bezeichnen.

M. Ascher ⁴⁾ hat eine, von der soeben erwähnten verschiedene Dioxybenzoesäure dargestellt, indem er in Paranitrotoluolsulfosäure zunächst die Nitrogruppe durch Hydroxyl ersetzte und die dadurch erzeugte Kresolsulfosäure mit Kaliumhydrat schmolz. In der so erhaltenen Dioxybenzoesäure muss eines der beiden Phenolhydroxyle zu der Carboxylgruppe dieselbe Stellungsbeziehung zeigen, wie die Nitrogruppe zu der Methylgruppe im Paranitrotoluol, d. i. die Parabeziehung; für das zweite Phenolhydroxyl folgert Ascher die Orthostellung zum Carboxyl, weil die von ihm als Ausgangsmaterial benutzte Paranitrotoluolsulfosäure durch Eliminiren der Nitrogruppe in eine Toluolsulfosäure übergeführt wurde, welche beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Salicylsäure lieferte.

Der Ascher'schen Säure würde demnach die zweite der für die drei möglichen Resorcyssäuren angeführten Formeln zukommen; sie würde als β -Resorcyssäure anzusprechen sein.

Eine von der Ascher'schen Säure in den beschriebenen Eigenschaften etwas abweichende Dioxybenzoesäure hat C. W. Blomstrand ⁵⁾ aus der Toluoldisulfosäure dargestellt, welche bei dem Disulfuriren des Toluols als Hauptproduct entsteht. Blomstrand hat

¹⁾ Diese Berichte XI, 1569.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Als weiterer Beweis hierfür lässt sich auch der im hiesigen Laboratorium wiederholt constatirte Uebergang der Metasulfobenzoesäure in die betreffende Disulfobenzoesäure anführen.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXI, 7.

⁵⁾ Diese Berichte V, 1088.

die fragliche Toluoldisulfosäure zunächst zu Disulfobenzoësäure oxydirt und diese durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in eine Dioxybenzoësäure umgewandelt. P. Claessen und H. Berg¹⁾ haben später gezeigt, dass die Toluoldisulfosäure —, von welcher Blomstrand bei der Darstellung seiner Dioxybenzoësäure ausgegangen war —, sich durch Sulfurirung sowohl der Para- als auch der Orthotoluolsulfosäure erhalten lässt. Aus diesem Versuche geht hervor, dass auch für die Blomstrand'sche Dioxybenzoësäure die zweite der obigen drei Formeln in Anspruch genommen werden muss; die Identität der von Ascher und Blomstrand gewonnenen Verbindungen wird dadurch im hohen Grade wahrscheinlich gemacht. C. Brunner²⁾ endlich hat nachgewiesen, dass aus der Blomstrand'schen Dioxybenzoësäure bei dem Erhitzen ihres Barytsalzes mit Bimstein Resorcin abgespalten wird, und die fragliche Verbindung dadurch mit Sicherheit als ein Derivat des Resorcins charakterisirt.

Reimer und der Eine von uns³⁾ haben beim Schmelzen sowohl von Resorcylaldehyd, als auch von Umbelliferon mit Kaliumhydrat eine Dioxybenzoësäure erhalten, welche in ihren Eigenschaften vielfach mit den Säuren von Ascher und Blomstrand übereinstimmt. Dieselbe ist unzweifelhaft eine Resorcincarbonensäure, da sie bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure und Resorcin zerfällt.

C. Senhofer und C. Brunner⁴⁾ haben die Blomstrand'sche Dioxybenzoësäure synthetisch aus Resorcin erhalten, indem sie letzteres längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von kohlsaurem Ammoniak an einer von der Sonne beschienenen Stelle in Berührung liessen. Die nämlichen Forscher haben gezeigt, dass die Blomstrand'sche Säure in weitaus grösserer Menge gebildet wird, wenn man ein Gemisch aus Resorcin (1 Th.), kohlsaurem Ammoniak (4 Th.) und Wasser (5 Th.) in zugeschmolzenen Röhren 12—14 Stunden im Kochsalzbade (bei ca. 120 bis 130°) digerirt, dass aber unter diesen Bedingungen neben der Blomstrand'schen Dioxybenzoësäure eine in Wasser noch leichter lösliche Dioxybenzoësäure, sowie eine in Wasser schwer lösliche, Resodicarbonensäure genannte Dioxyptalsäure gebildet wird. Die Blomstrand'sche Dioxybenzoësäure unterscheidet sich von der gleichzeitig gebildeten isomeren Dioxybenzoësäure, ausser durch abweichende Löslichkeit in Wasser, durch das Verhalten gegen Eisenchlorid. Die schwieriger lösliche Säure giebt damit eine rein rothe, die leichter lösliche eine tief blauviolette Reaction. Die erstere Säure krystallisirt je nach der Temperatur, bei welcher sie sich aus ihren

1) Diese Berichte XIII, 1170.

2) Berichte Wien. Akad. 1878, II. Ath. 675.

3) Diese Berichte XII, 997.

4) Berichte Wien. Akad. 1879, II. Abth. 504.

Lösungen abscheidet, mit $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$ und 3 Mol. Wasser, die letztere mit 1 Mol. Wasser. Nach Senhofer und Brunner schmilzt die erstere zwischen 194—200, die letztere zwischen 148—167°. Eine genaue Schmelzpunktsbestimmung bietet bei beiden Säuren Schwierigkeiten, da dieselben bei längerem Erhitzen bereits unterhalb ihrer Schmelztemperatur theilweise in Kohlensäure und Resorcin zerfallen, welche Spaltung nahezu quantitativ erfolgt, wenn man die Säuren der trockenen Destillation unterwirft.

Auch bezüglich der Krystallform und des Krystallwassergehaltes der Salze ergeben sich zwischen den beiden aus Resorcin synthetisirten Dioxybenzoëssäuren, wie Senhofer und Brunner gezeigt haben, sehr erhebliche Abweichungen. Beide sind durchaus verschieden von der von Barth und Senhofer dargestellten Dioxybenzoëssäure, welche erst über 220° schmilzt und deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid keine Reaction giebt.

Die gleichzeitig mit der Blomstrand'schen Dioxybenzoëssäure bei der Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Resorcin gebildete, leicht lösliche Dioxybenzoëssäure ist, wie aus ihrer Bildung und dem angeführten Zerfall in Kohlensäure und Resorcin hervorgeht, unzweifelhaft eine Resorcincarbonensäure.

Für dieselbe muss die letzte der drei angeführten Formeln in Anspruch genommen werden, wenn die Folgerungen richtig sind, welche man bezüglich der Constitution der Blomstrand'schen Dioxybenzoëssäure und der Dioxybenzoëssäure von Barth und Senhofer gemacht hat. In diesem Falle ist die aus Resorcin und kohlensaurem Ammoniak neben der Blomstrand'schen Säure darstellbare isomere Dioxybenzoëssäure im Sinne der von uns vorgeschlagenen Nomenclatur als γ -Resorcylsäure zu bezeichnen.

Resorcin entsteht bei dem Schmelzen einer Reihe von Harzen und krystallisirten Producten des pflanzlichen Stoffwechsels mit Kaliumhydrat ¹⁾.

¹⁾ Das Resorcin ist auf diesem Wege dargestellt worden:

Von Hlasiwetz und Barth aus Galbanum, Asafoetida, Ammoniakgummiharz, Sagapenum, Acaroidharz (Berichte Wien. Akad. XLIX (2. Abth.) 203 *ibid.* LIII, (2. Abth.) 49 u. 483), sowie aus Umbelliferon (*ibid.* LIII, (2. Abth.) 407;

von H. Hlasiwetz und H. Weidel aus Oroselon (Ann. Chem. Pharm. CLXXIV, 67);

von G. Heut aus Peucedanin (*ibid.* CLXXVI, 70);

von E. v. Gorup-Besanez aus Ostruthin (*ibid.* CLXXXIII, 321);

von Stenhouse aus Sapanholzextract (Chem. News XXIII, 193);

und von C. Brimmer aus Angelicaharz (N. Rep. Pharm. XXIV, 641).

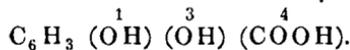
Durch trockene Destillation haben die nämliche Verbindung erhalten:

E. Kopp aus Brasilin (Diese Berichte VI, 447) und R. Benedikt aus Morin *ibid.* VIII, 605).

Von den drei vom Resorcin abzuleitenden Dioxybenzoesäuren (Resorcincarbonsäuren) zerfallen zwei äussert leicht in Kohlensäure und Resorcin; diese Zersetzung tritt auch bei der Kalischmelze ein, wenn man die Temperatur zu hoch steigert. Es ist daher fraglich, ob nicht aus manchen in der Natur vorkommenden Substanzen, welche Resorcin liefern, bei dem Schmelzen mit Kaliumhydrat zunächst die eine oder andere der leicht zersetzlichen Resorcylsäuren gebildet wird, deren Auftreten in diesem Falle aus dem angeführten Grunde leicht übersehen werden kann. Man muss sich ferner die Frage vorlegen, ob durch den Lebensprocess der Pflanzen nicht Verbindungen erzeugt werden, welche von der einen oder anderen der Resorcincarbonsäuren in ähnlicher Weise abzuleiten sind, wie die Kaffeesäure, Ferulasäure, Veratrinsäure, Vanillinsäure, Piperinsäure, Coniferylalkohol, Vanillin etc. von der Protocatechusäure. Die Abspaltbarkeit von Resorcin aus vielen natürlich vorkommenden Substanzen deutet jedenfalls darauf hin.

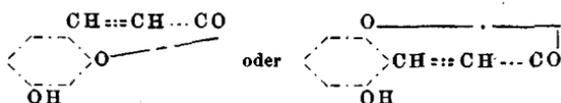
Ein Spaltungsproduct einer durch den pflanzlichen Stoffwechsel gebildeten Substanz, welches unzweifelhaft in einer derartigen Beziehung zu einer der Resorcincarbonsäuren steht, ist bereits bekannt; es ist dies das aus dem Galbanumbarze leicht darstellbare und schon erwähnte Umbelliferon. In die Constitution dieses Körpers, sowie anderer complicirt zusammengesetzter Verbindungen, aus welchen sich Resorcin abspalten lässt, ist voraussichtlich ein weiterer Einblick zu gewinnen, sobald man ermittelt hat, von welcher Resorcincarbonsäure der eine oder andere Körper abzuleiten ist. Um diesen Weg bei Untersuchungen nach der soeben angedeuteten Richtung mit Sicherheit betreten zu können, erscheint es zunächst wünschenswerth, die mitgetheilten Folgerungen, welche bezüglich der Constitution der vom Resorcin abzuleitenden Resorcincarbonsäuren bisher gemacht worden sind, einer Controle zu unterwerfen. Wir haben bei Anstellung der im Folgenden beschriebenen Versuche die Lösung dieser Aufgabe in erster Linie ins Auge gefasst.

β -Resorcylsäure aus Umbelliferon und β -Resorcylaldehyd.

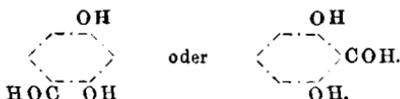


Die Constitution des Umbelliferons ist durch die Synthese¹⁾ desselben aus Resorcylaldehyd bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt worden; das Umbelliferon muss nach den angezogenen Untersuchungen als ein vom Resorcin abzuleitendes Oxycumarin aufgefasst werden. Die Constitution des Umbelliferons ist demnach durch eine der beiden folgenden Formeln:

¹⁾ Tiemann und Lewy, diese Berichte X, 2215, und Tiemann und Reimer, diese Berichte XII, 993.



wiederzugeben. In gleicher Weise findet die Constitution des Resorcylaldehyds, aus welchem das Umbelliferon entsteht, durch eine der beiden nachstehenden Formeln ihren Ausdruck:



Wir haben zunächst die bereits von Reimer und dem Einen von uns ¹⁾ durch Schmelzen von Umbelliferon oder Resorcylaldehyd mit Kaliumhydrat dargestellte Resorcincarbonsäure, welche in analoger Weise wie Umbelliferon oder Resorcylaldehyd constituirt sein muss, näher untersucht.

Man erhält die fragliche Verbindung am besten, wenn man 1 Theil Resorcylaldehyd allmählich in 10 Theile mit wenig Wasser versetzten Kaliumhydrats einträgt und die Masse bei einer Temperatur von 160—190° 6—8 Minuten im Schmelzen erhält. Bei der angegebenen verhältnissmässig niedrigen Temperatur sind nach den vorliegenden Erfahrungen Umlagerungen der Atome im Molekül während des Schmelzprocesses nicht zu befürchten.

Die Lösung der erstarrten Schmelze in Wasser ist bei richtig geleiteten Operationen nur schwach gelb gefärbt. Der Flüssigkeit wird die gebildete Resorcincarbonsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether entzogen. Um aus der ätherischen Lösung Spuren unzersetzten Resorcylaldehyds zu entfernen, schüttelt man dieselbe zweckmässig kurze Zeit mit einer wässrigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, welche den Aldehyd aufnimmt. Die bei dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Krystallkrusten werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt.

Man gewinnt die Säure so in Gestalt glänzender Nadeln, welche je nach den bei der Krystallisation innegehaltenen Bedingungen wechselnde Mengen von Krystallwasser enthalten und nach dem Trocknen bei 100° zwischen 204—206° unter Zerfallen in Kohlensäure und Resorcin schmelzen. Wässrige Lösungen der Säure geben mit Eisenchlorid eine rein rothe Reaction.

Die beim Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser durch rasches Abkühlen erhaltene Verbindung enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, welches im Wasserbade entweicht.

¹⁾ loc. cit.

Krystallwasserbestimmung:

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_6O_4 + \frac{1}{2}aq$	
5.52 pCt.	5.22 pCt.

Elementaranalyse der bei 100^o getrockneten Substanz:

	Theorie	Versuch
C ₇	84	54.36
H ₆	6	3.89
O ₄	64	—
	<hr/> 154	<hr/> 100.00.

Die beschriebenen Eigenschaften sind die der von Blomstrand aus Toluoldisulfosäure dargestellten Dioxybenzoësäure. Senhofer und Brunner haben, wie schon bemerkt, nachgewiesen, dass dieselbe Säure leichter durch Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Resorcin erhalten werden kann.

Um die Frage der Identität oder Nichtidentität der soeben beschriebenen Resorcincarbonensäure mit der Blomstrand'schen Dioxybenzoësäure endgültig zu entscheiden, haben wir grössere Mengen der letzteren nach dem Verfahren von Senhofer und Brunner bereitet. Die im Nachstehenden verzeichneten Resultate der Elementaranalyse der bei 100^o getrockneten Säure lassen keinen Zweifel darüber, dass wir es mit einer reinen Verbindung zu thun hatten.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C	54.54	54.48
H	3.89	3.93.

Ein genauer Vergleich unserer Resorcincarbonensäure mit dieser Säure hat ergeben, dass beide vollständig identisch sind; auch der Schmelzpunkt, welchen wir etwas höher als Blomstrand (194^o) und Senhofer und Brunner (194—200^o) bei 204—206^o gefunden haben, stimmte bei den reinen Verbindungen genau überein.

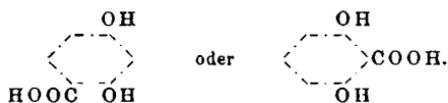
Wir haben darauf hingewiesen, dass aller Wahrscheinlichkeit nach auch die von Ascher aus Paranitrotoluolsulfosäure dargestellte Dioxybenzoësäure mit der Blomstrand'schen Dioxybenzoësäure identisch ist. Die mit der letzteren angestellten Versuche haben uns nun zu der Ueberzeugung geführt, dass an dieser Identität nicht länger zu zweifeln ist. Wir haben nämlich beobachtet, dass bereits sehr geringe Verunreinigungen im Stande sind, die Eigenschaften der Blomstrand'schen Säure erheblich zu modificiren. Es ist daher nicht auffallend, dass von Ascher, welcher nur kleine Mengen der schwierig vollständig zu reinigenden Säure in den Händen gehabt hat, über die Eigenschaften derselben etwas abweichende Angaben gemacht worden sind. Wir haben mehrfach die Blomstrand'sche Säure in nicht

völlig reinem Zustande untersucht und ihr Verhalten dann genau mit dem von Ascher angegebenen übereinstimmend gefunden.

Wir bezeichnen daher in dem Folgenden die

- 1) aus Paranitrotoluolsulfosäure,
- 2) aus Toluoldisulfosäure,
- 3) aus Umbelliferon und Resorcylaldehyd und
- 4) die schwierig lösliche, aus Resorcio und kohlensaurem Ammoniak darstellbare Dioxybenzoësäure in gleicher Weise als β -Resorcylsäure.

Abgesehen von allen anderen bezüglich ihrer Constitution bereits gemachten Folgerungen, geht aus der Darstellung derselben aus Umbelliferon und Resorcylaldehyd hervor, dass sie nach einer der beiden folgenden Formeln constituit sein muss.



Wir haben die Frage, welche der beiden Formeln bei der β -Resorcylsäure in Anwendung zu bringen ist, durch Feststellung der Constitution ihres Aldehyds, den wir von nun an β -Resorcylaldehyd nennen werden, zu entscheiden gesucht.

Der Salicylaldehyd, sowie diejenigen bis jetzt untersuchten aromatischen Verbindungen, welche als einfache Substitutionsproducte desselben aufzufassen sind und daraus durch Vertretung eines am Benzolkern haftenden Wasserstoffatoms durch Methyl, Carboxyl u. s. w. entstanden gedacht werden können, zeigen gegen gewisse Reagentien ein durchaus übereinstimmendes Verhalten; alle dieser Körperklasse angehörenden Verbindungen, welche wir kurzweg Salicylaldehyde nennen wollen, geben mit Eisenchlorid intensive Farbenreactionen, werden durch Ammoniak und kaustische fixe Alkalien charakteristisch gelb gefärbt und sind unschwer, meist schon mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Salicylaldehyde sind ferner dadurch ausgezeichnet, dass sie ähnlich wie concentrirte Salpetersäure, auf die Haut gebracht, dieselbe intensiv gelb färben.

Der Paroxybenzaldehyd und seine Abkömmlinge, welche wir allgemein als Paroxybenzaldehyde bezeichnen werden, geben dagegen mit Eisenchlorid entweder keine oder, wie das Phenol, nur schwache Farbenreactionen, werden durch Ammoniak und kaustische fixe Alkalien nicht gefärbt und sind schwieriger flüchtig als die Salicylaldehyde. Mit Wasserdämpfen destilliren sie meist garnicht oder doch nur in äusserst geringer Menge über.

Die genannten Reactionen gestatten, die Frage zu entscheiden, ob ein unter bestimmten Bedingungen entstandener aromatischer

Oxylaldehyd der Klasse der Salicylaldehyde oder Paroxybenzaldehyde zuzuzählen ist, oder mit anderen Worten, ob im Molekül desselben ein Rest des Salicylaldehyds oder des Paroxybenzaldehyds angenommen werden muss.

Wenn man in Dioxybenzolen den Wasserstoff eines Phenolhydroxyls durch Methyl ersetzt, so entstehen Verbindungen, welche sich im Allgemeinen genau wie das gewöhnliche Phenol verhalten. Man darf daher erwarten, dass, wie aus dem Phenol, auch aus dem Monomethyläther des Resorcins mittelst der Chloroformreaction ein Salicylaldehyd und ein Paroxybenzaldehyd sich darstellen lasse. Diese Voraussetzung hat sich als eine zutreffende erwiesen. Der sich vom Monomethylresorcin ableitende Paroxybenzaldehyd ist von einigem Interesse, weil man über seine Constitution nicht im Zweifel sein kann, und weil man, von demselben ausgehend, leicht zur völligen Aufklärung der Constitution des β -Resorcylaldehyds gelangen kann.

Wir theilen vor der Beschreibung der weiteren Versuche die von uns bei der Darstellung der Methyläther des Resorcins gemachten Erfahrungen mit.

Methyläther des Resorcins.

Die Methyläther des Resorcins sind zuerst von J. Habermann¹⁾ durch Digestion eines innigen Gemisches aus Resorcin (1 Mol.), Kaliumhydrat (2 Mol.) und methylschwefelsaurem Kalium (2 Mol.) in zugeschmolzenen Röhren bei 160⁰ bereitet worden.

Bessere Ausbeuten besonders an Monomethylresorcin erhält man, wenn man in eine methylalkoholische Lösung von Resorcin die zur Bildung des primären Natriumsalzes des Resorcins nöthige Menge Natrium einträgt, und nachdem dieses sich gelöst hat, die rothbraune Flüssigkeit unter Zusatz von wenig überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler zwei bis drei Stunden im lebhaften Sieden erhält. Man fügt Wasser hinzu, verjagt den Methylalkohol durch Verdampfen auf dem Wasserbade und versetzt die zurückbleibende, trübe Flüssigkeit, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, bis zur Sättigung mit Kochsalz. Es scheidet sich dabei über der Salzlösung eine Oelschicht ab, welche die gebildeten Methyläther des Resorcins enthält, während das unveränderte Resorcin zum grössten Theile in der Salzlösung zurückbleibt. Man nimmt das Oel in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit einer zehncprocentigen Lösung von Natriumhydrat. Monomethylresorcin und kleine Mengen unverändertes Resorcin gehen in die alkalische Lösung über, während das Dimethylresorcin im Aether zurückbleibt.

¹⁾ Diese Berichte X, 867.

Monomethylresorcin: $C_6H_4(OH)(OCH_3)$.

Das Monomethylresorcin wird aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether gewonnen, und durch fractionirte Destillation von dem darin noch vorhandenen Resorcin getrennt. Wir haben etwa 23 pCt. von dem angewandten Resorcin an reinem Monomethylresorcin erhalten.

Die Verbindung ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche sich in Berührung mit der Luft nach einiger Zeit gelb färbt und bei 243—244° siedet. In kaltem Wasser ist sie wenig, leichter in heissem Wasser und in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether und Benzol löslich.

Die wässrige Lösung des Monomethylresorcins giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Reaction, welche mit der des Phenols nahezu übereinstimmt. Das Eintreten einer stärkeren Reaction zeigt eine Verunreinigung mit Resorcin an. Mit Wasserdämpfen ist das Monomethylresorcin, für sich allein, nur wenig flüchtig; sehr erhebliche Mengen von Monomethylresorcin gehen aber in das Dessillat über, wenn man Gemenge von Dimethylresorcin und Monomethylresorcin in der Destillation in einem lebhaften Dampfstrom unterwirft. Dieses Verhalten ist bei der Isolirung beider Verbindungen zu beachten; die von Habermann vorgeschlagene Trennungsmethode des Dimethylresorcins vom Monomethylresorcin durch Wasserdampf giebt aus dem angeführten Grunde keine scharfen Resultate. Aus dem in einem Strom von Wasserdampf überdestillirten Gemisch von Dimethylresorcin und Monomethylresorcin lässt sich jedoch das letztere durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge leicht abscheiden, und durch Ansäuern der alkalischen Lösung und Ausschütteln derselben mit Aether alsbald in sehr reinem Zustande gewinnen.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	67.74 pCt.	67.37 pCt.
H	6.45 -	6.59 -

Bestimmung der Dampfdichte nach A. W. Hofmann:

Berechnet (auf Wasserstoff bezogen)	Gefunden
62.	62.23.

Das Monomethylresorcin verhält sich bei Einwirkung der meisten Reagentien fast genau wie das Phenol; wir haben, um dieses Verhalten darzuthun, noch einige Derivate des Monomethylresorcins dargestellt, welche den unter ähnlichen Bedingungen entstehenden Phenolderivaten genau analog zusammengesetzt sind.

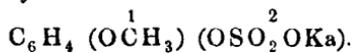
Tribrommonomethylresorcin: $C_6HBr_3(OH)(OCH_3)$.

Durch Einwirkung von Brom lässt sich aus dem Monomethylresorcin, wie aus dem Phenol, leicht ein Tribromderivat erhalten. Das Tribromsubstitutionsproduct des Monomethylresorcins wird schnell im reinen Zustande gewonnen, wenn man zu einer ätherischen Lösung von Monomethylresorcin Brom tropft, solange noch Entfärbung eintritt. Krystallisirt man den beim Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstand unter Zusatz von etwas Thierkohle aus Ligroin um, so erhält man das Tribrommonomethylresorcin in Gestalt feiner, weisser Nadeln, welche bei 104° schmelzen, in Aether, Alkohol, Ligroin und Benzol löslich und in Wasser unlöslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₇	84	23.27	23.48	—
H ₅	5	1.38	1.72	—
Br ₃	240	66.48	—	66.80
O ₂	32	8.87	—	—
	361	100.00.		

Monomethylresorcinschwefelsaures Kalium:



Wie das Phenol, so lässt sich auch das Monomethylresorcin durch pyroschwefelsaures Kalium mit grösster Leichtigkeit in ein ätherschwefelsaures Kaliumsalz überführen. Zu dem Ende werden in eine Auflösung von 5 Th. Monomethylresorcin und 2.25 Th. Kaliumhydrat in wenig Wasser nach und nach unter Umschütteln und zeitweiligem Abkühlen 5.2 Th. Kaliumpyrosulfat eingetragen. Nach beendiger Reaction fügt man Alkohol hinzu, filtrirt vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab und fällt aus der alkoholischen Lösung das gebildete ätherschwefelsaure Salz durch Zusatz von Aether. Das monomethylresorcinschwefelsaure Kalium bildet feine weisse, in Wasser und heissem Alkohol lösliche Blättchen. Die Verbindung ist in alkalischer Lösung beständig, wird aber durch Säuren leicht in Monomethylresorcin und saures, schwefelsaures Kalium zerlegt.

Die Bestimmung der Schwefelsäure lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_7O_5SKa$	
SO ₃	33.04 pCt.	32.65 pCt.

Dimethylresorcin: $C_6H_4(OCH_3)(OCH_3)$.

Das Dimethylresorcin bleibt beim Verdampfen des Aethers aus der mit Alkalilauge geschüttelten ätherischen Lösung zurück und ist

durch einmalige Destillation in reinem Zustande zu gewinnen. Es ist eine leicht bewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche, wie schon bemerkt, mit Wasserdämpfen sich unschwer verflüchtigt; es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol und giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Den Siedepunkt der reinen Verbindung haben wir übereinstimmend mit Habermann bei 214° gefunden.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	69.56 pCt.	69.35 pCt.
H	7.25 -	7.52 -

Bestimmung der Dampfdichte nach A. W. Hofmann:

Berechnet (auf Wasserstoff bezogen)	Gefunden
69.	68.87.

Dibromdimethylresorcin: $C_6H_2Br_2(OCH_3)^1(OCH_3)^3$.

Bei Einwirkung von Brom auf das Dimethylresorcin entsteht nicht alsbald, wie aus dem Monomethylresorcin, ein tribromsubstituierter Abkömmling, sondern nur ein Dibromsubstitutionsproduct. Dasselbe wird als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt, wenn man einer verdünnt alkoholischen Lösung von Dimethylresorcin Brom hinzufügt, solange noch Entfärbung eintritt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Dibromdimethylresorcin in Gestalt feiner, nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Pulver zerfallender Nadeln, welche bei 141° schmelzen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	32.43	32.37	—
H ₈	8	2.70	3.06	—
Br ₂	160	54.05	—	54.27
O ₂	32	10.82	—	—
	296	100.00.		

Darstellung von Aldehydabkömmlingen des Monomethylresorcins.

Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen werden bei der Darstellung aus Phenolen die besten Ausbeuten an aromatischen Oxyaldehyden erhalten, wenn man auf die Phenole in verdünnter Lösung einen grossen Ueberschuss von Alkali und Chloroform wirken lässt. Unter diesen Umständen entstehen allerdings gewöhnlich nicht nur Salicylaldehyde und Paroxybenzaldehyde, sondern es bilden sich, indem in den einen oder anderen noch ein weiteres

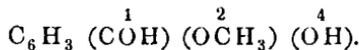
Wasserstoffatom gegen den Aldehydrest (COH) ausgetauscht wird, meist auch kleine Mengen von Dialdehyden. Bei der Bereitung von Aldehydabkömmlingen des Monomethylresorcins schlägt man zweckmässig den folgenden Weg ein:

Eine Auflösung von 5 Th. Monomethylresorcin und 80 Th. Natriumhydrat in 500 Th. Wasser wird unter allmählichem Hinzufügen von 80 Th. Chloroform $4\frac{1}{2}$ —5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die braunroth gefärbte Flüssigkeit übersättigt man mit Schwefelsäure und schüttelt sie mit Aether aus. Der eingeeengten ätherischen Lösung werden die gebildeten Aldehyde durch eine wässrige Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium entzogen. Aus letzterer gewinnt man die Aldehyde, indem man das in der Lösung vorhandene Natriumbisulfit durch Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Bei dem Abdunsten des Aethers bleiben braune Krystallkrusten zurück, in denen vier verschiedene aldehydartige Verbindungen enthalten sind.

Um dieselben von einander zu trennen, unterwirft man die oben erwähnten Krystallkrusten nach Zusatz von Wasser der Destillation im Dampfstrom. Drei von den gebildeten vier aldehydartigen Verbindungen gehen dabei in das Destillat über, die vierte ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wird sofort in krystallisirtem Zustande gewonnen, indem man die im Destillationskolben zurückbleibende wässrige Lösung von den ausgeschiedenen, roth gefärbten, harzigen Zersetzungsproducten noch heiss abfiltrirt und erkalten lässt.

Aus dem Destillat scheiden sich bereits während der Destillation glänzende Krystallblättchen ab. Man schüttelt die Flüssigkeit sammt den darin vorhandenen Krystallen mit Aether aus und behandelt das durch Abdestilliren des Aethers erhaltene Krystallgemisch mit kaltem Ligroin, von welchem zwei der mit Wasserdämpfen flüchtigen drei Aldehyde leicht aufgenommen werden, während der dritte ungelöst zurückbleibt. Die in kaltem Ligroin löslichen beiden flüchtigen Aldehyde werden am besten durch Behandlung mit siedendem Wasser von einander getrennt. Eine der beiden Verbindungen wird von diesem Lösungsmittel unschwer aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in Gestalt feiner weisser Nadeln wieder aus. Der in siedendem Wasser unlösliche Aldehyd bleibt zunächst als Oel auf dem genässten Filter zurück; derselbe ist durch einen intensiven, angenehmen, aromatischen Geruch ausgezeichnet.

Orthomethoxyparoxybenzaldehyd:



Der zu der Klasse der Paroxybenzaldehyde gehörige Aldehydabkömmling des Monomethylresorcins ist nach den früher gegebenen

Erläuterungen unter den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Reactionproducten zu suchen. In der That hat sich gezeigt, dass der bei der Destillation mit Wasserdampf im Destillirkolben zurückbleibende Aldehyd nicht nur die Zusammensetzung des fraglichen Abkömmlings des Monomethylresorcins, sondern auch alle für die Paroxybenzaldehyde charakteristischen Eigenschaften besitzt. Um durch den Namen die sich aus der Bildungsweise und den angeführten Eigenschaften ergebende Constitution des betreffenden Aldehyds sofort zum Ausdruck zu bringen, bezeichnen wir denselben als Orthomethoxyparoxybenzaldehyd. Die aus der erwähnten wässrigen Lösung in noch gefärbten Krystallen sich ausscheidende Verbindung wird am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt. Man erhält sie so in Form farbloser, glänzender Blättchen, welche bei 153° schmelzen. Der Orthomethoxyparoxybenzaldehyd löst sich in Wasser, Benzol und Ligroin bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, mehr jedoch bei der Siedetemperatur der genannten Lösungsmittel, und wird von Alkohol, Aether und Chloroform leicht aufgenommen. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid, wie Lösungen von Phenol oder Paroxybenzaldehyd, nur schwach violett gefärbt, Ammoniak oder fixe Alkalien rufen darin keine Farbenreaction hervor.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₈	96	63.16	63.06	62.66	62.72
H ₈	8	5.26	5.44	5.26	5.21
O ₃	48	31.58	—	—	—
	152	100.00.			

Der Orthomethoxyparoxybenzaldehyd wird durch Bleiacetat und Silbernitrat aus wässriger Lösung nicht gefällt; auf Zusatz von Ammoniak entstehen weisse, krystallinische Niederschläge. Die Silberverbindung schwärzt sich nicht, wenn man sie kurze Zeit mit Wasser kocht, auch Fehling'sche Lösung wird von dem Orthomethoxyparoxybenzaldehyd beim Erhitzen nur langsam reducirt.

Von den vier bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Resorcinslösungen entstehenden Aldehyden wird der Orthomethoxyparoxybenzaldehyd in vorwiegender Menge gebildet; die Ausbeute an demselben beträgt etwa 25 Procent von dem Gewichte des angewandten Monomethylresorcins.

Paramethoxysalicylaldehyd: $(C_6H_3(COH)(OH)OCH_3)$.

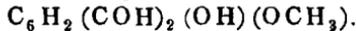
Der der Gruppe der Salicylaldehyde angehörige, durch Substitution von nur einem Wasserstoffatom durch einen Aldehydrest (COH) entstandene Abkömmling des Monomethylresorcins muss unter den mit

Wasserdämpfen flüchtigen Aldehyden gesucht werden. Es hat sich herausgestellt, dass von den drei in Frage kommenden Aldehyden der in kaltem Ligroin zwar lösliche, in heissem Wasser aber unlösliche Körper die verlangte Zusammensetzung, sowie die im Voraus zu bestimmenden Eigenschaften besitzt.

Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und noch besser durch erneute Destillation im Dampfströme im reinen Zustande gewonnen. Sie bildet dann weisse glänzende Blättchen, welche bei 62—63° schmelzen und sich bereits beim Trocknen im luftverdünnten Raume theilweise verflüchtigen. Der Paramethoxysalicylaldehyd, wie wir die Substanz aus später entwickelten Gründen schon jetzt bezeichnen wollen, ist durch einen äusserst charakteristischen, angenehmen, aromatischen Geruch ausgezeichnet; er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, ist aber in Wasser nahezu unlöslich. Derselbe wird durch Alkalilauge, sowie Ammoniak tief gelb gefärbt und seine Lösung in verdünntem Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine intensive rothviolette Reaction. Aus Auflösungen des Aldehyds in verdünntem Ammoniak fällt Bleiacetat eine weisse, krystallinische Bleiverbindung, Kupfersulfat einen gelbgrünen in überschüssigem Ammoniak unlöslichen Niederschlag und Silbernitrat ein weisses, sich bereits bei gelindem Erhitzen schwärzendes Silbersalz. Wir brauchen nicht nochmals hervorzuheben, dass der beschriebene Aldehyd sich gegen Natronlauge Ammoniak und Eisenchlorür wie Salicylaldehyd verhält, glauben aber betonen zu sollen, dass der Salicylaldehyd in seinem Verhalten gegen Bleinitrat, Silbernitrat und Kupfersulfat mit dem aus Monomethylresorcin entstehenden Salicylaldehyd ebenfalls übereinstimmt. Der Nachweis der Constitution des Paramethoxysalicylaldehyds ist weiter unten geführt; hier erwähnen wir nur noch, dass der fragliche Körper sich bei der Chloroformreaction aus Monomethylresorcin in nur geringer Menge bildet, dass aber das Auftreten desselben unter den Producten dieser Reaction durch den mehrfach erwähnten Geruch sich gleichwohl in deutlichster Weise zu erkennen giebt.

Monomethylresorcendialdehyde.

Die beiden anderen mit Wasserdämpfen flüchtigen Aldehyde sind Dialdehyde, also aus dem Monomethylresorcin durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen gegen zwei Aldehydreste (COH) entstanden. Beide können durch kaltes Ligroin leicht von einander getrennt werden. Vorläufig nennen wir den in kaltem Ligroin unlöslichen Körper α -Monomethylresorcendialdehyd und unterscheiden von demselben die in Ligroin leicht lösliche Verbindung als β -Monomethylresorcendialdehyd.

α -Monomethylresorcendialdehyd:

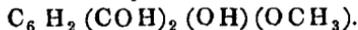
Derselbe wird am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält ihn so in Form feiner, weisser Nadeln, welche bei 179° schmelzen. Die Verbindung ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich und nahezu unlöslich in kaltem Ligroin. Von kaltem Wasser wird sie kaum, von heissem Wasser leichter aufgenommen. Von Natronlauge und Ammoniak wird sie schwach gelb gefärbt; Eisenchlorid ruft in der wässrigen Lösung eine braunrothe Färbung hervor.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₉	108	60.00	60.04	60.20
H ₈	8	4.44	4.83	4.89
O ₄	64	35.56	—	—
	180	100.00.		

Wässrige Lösungen des α -Monomethylresorcendialdehyds werden durch Bleiacetat, Silbernitrat, und Kupfersulfat nicht gefällt, auf Zusatz von Ammoniak erhält man im ersten Falle einen gelben Bleiniederschlag, im zweiten eine Ausscheidung von reducirtem Silber und im dritten eine, deutliche Prismen bildende Kupferverbindung.

Die Ausbeute an α -Monomethylresorcendialdehyd beträgt etwa 2 pCt. das angewandten Monomethylresorcins.

 β -Monomethylresorcendialdehyd:

Auch diese Verbindung lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen. Sie scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in feinen, weissen, bei 88—89° schmelzenden Nadeln ab, welche in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht löslich sind, von kaltem Wasser nur schwierig, leichter von heissem Wasser aufgenommen werden.

Wässrige Lösungen der Verbindung werden durch Ammoniak und Alkalilauge gelb und durch Eisenchlorid braunroth gefärbt.

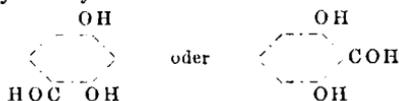
Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
C	60.00 pCt.	59.72 pCt.
H	4.44 -	4.39 -

Aus einer mit wenig Ammoniak versetzten wässrigen Lösung des Aldelyds wird durch Bleiacetat ein gelblicher, durch Kupfersulfat ein grüner, in überschüssigem Ammoniak unlöslicher und durch Silbernitrat ein weisser Niederschlag gefällt. An β -Monomethylresorcendialdehyd haben wir etwa 1 pCt. vom Gewichte des angewandten Monomethylresorcins erhalten.

Constitution des β -Resorcyaldehyds, der β -Resorcylsäure und des Umbelliferons.

Wir haben bereits die Gründe entwickelt, weshalb die Constitution des β -Resorcyaldehyds durch eine der beiden folgenden Formeln



auszudrücken ist. Wenn die Constitution des β -Resorcyaldehyds der ersten Formel entspricht, so ist der beschriebene Orthomethoxyparoxybenzaldehyd ein Methylabkömmling desselben. In diesem Falle müssen beide Verbindungen in ein und denselben Dimethoxybenzaldehyd überzuführen sein.

Dimethyl- β -resorcyaldehyd aus Orthomethoxyparoxybenzaldehyd und β -Resorcyaldehyd:



Der Wasserstoff des Phenolhydroxyls lässt sich im Orthomethoxyparoxybenzaldehyd leicht gegen Methyl austauschen, wenn man ein Gemisch aus 1 Mol. Orthomethoxyparoxybenzaldehyd, 1 Mol. Kaliumhydrat und 1 Mol. Methyljodid in methylalkoholischer Lösung etwa zwei Stunden am Rückfluss-kühler kocht.

Der Wasserstoff beider Phenolhydroxyle des β -Resorcyaldehyds wird durch Methyl ersetzt, wenn man eine methylalkoholische Lösung von 1 Mol. β -Resorcyaldehyd und 2 Mol. Kaliumhydrat mit überschüssigem Jodmethyl ca. fünf Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 100° digerirt.

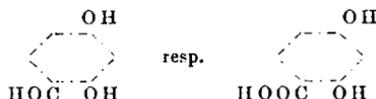
Die weitere Behandlung der Reactionsproducte ist in beiden Fällen dieselbe. Man verdampft den Methylalkohol, nach Zusatz von etwas Wasser auf dem Wasserbade, säuert an, extrahirt mit Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge. Dieselbe nimmt alle die Verbindungen auf, welche wie unveränderter Orthomethoxyparoxylbenzaldehyd, oder Monomethylderivate des β -Resorcyaldehyds noch ein freies Phenolhydroxyl enthalten, während in dem Aether die gebildeten Dimethoxybenzaldehyde zurückbleiben. Es hat sich nun in der That herausgestellt, dass auf diese Weise aus dem Orthomethoxyparoxybenzaldehyd und dem β -Resorcyaldehyd ein und der nämliche Dimethoxybenzaldehyd, welchen wir von nun an als Dimethyl- β -resorcyaldehyd bezeichnen, gewonnen wird. Man erhält die Verbindung in Gestalt weisser, concentrisch gruppirter Nadeln, wenn man den Rückstand, welcher beim Verdunsten des Aethers aus der obigen ätherischen Lösung bleibt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Dimethyl- β -resorcyaldehyd ist mit Wasserdämpfen

flüchtig, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol wie Ligroin und schmilzt in reinem Zustande bei 68—69°. Seine Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Reaction; man kann dies Verhalten benutzen, um den Dimethyl- β -resorcylaldehyd auf eine etwaige Verunreinigung mit Monomethyl- β -resorcylaldehyden zu prüfen.

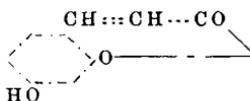
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	65.06	64.80
H ₁₀	10	6.02	5.99
O ₃	48	28.92	—
	166	100.00.	

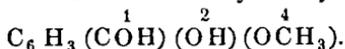
Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass der Orthomethoxyparoxybenzaldehyd in der That ein Monomethylderivat des β -Resorcylaldehyds ist und dass die Constitution des β -Resorcylaldehyds resp. der demselben entsprechenden β -Resorcylsäure durch die nachstehenden Formeln:



auszudrücken ist. Die sich so ergebende Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls der Säure stimmt mithin vollständig mit derjenigen überein, welche aus den im Anfang dieses Aufsatzes mitgetheilten, von anderen Chemikern, von anderen Gesichtspunkten aus, unternommenen Versuchen für diese Verbindung gefolgert worden ist. Die Bezeichnung derselben als β -Resorcylsäure im Sinne der von uns vorgeschlagenen Nomenclatur ist mithin eine durchaus gerechtfertigte. Durch die obigen Versuche ist gleichzeitig die Constitution des sich vom β -Resorcylaldehyd ableitenden Oxycumarins, des Umbelliferons, vollständig aufgeklärt worden; es kommt dieser Verbindung die nachstehende Formel zu:



Constitution des Paramethoxysalicylaldehyds:



Wir haben die aus dem Monomethylresorcin erhaltene, der Gruppe der Salicylaldehyde angehörige, nur einen Aldehydrest enthaltende Verbindung bereits unter dem Namen Paramethoxysalicylaldehyd beschrieben, sind aber den Nachweis schuldig geblieben, dass diese Bezeichnungswiese in der That eine zutreffende ist. Mittelst Substitution eines in der Orthostellung zum Phenolhydroxyl stehenden Wasserstoffatoms

durch den Aldehydrest (COH) können aus dem Monomethylresorcin zwei verschiedene, salicylaldehydartige Verbindungen entstehen, deren Constitution sich durch die nachstehenden beiden Schemata wiedergeben lässt:



Eine Verbindung, deren Constitution durch die erste der beiden Formeln ausgedrückt wird, ist das zweite durch die Theorie angezeigte Monomethylderivat des β -Resorcyaldehyds; die andere Formel dagegen veranschaulicht die Zusammensetzung des orthomethoxylierten Salicylaldehyds, d. i. des Monomethylabkömmlings des noch unbekanntes γ -Resorcyaldehyds.

Um festzustellen, ob der aus dem Monomethylresorcin entstehende, in die Reihe der Salicylaldehyde gehörige Monaldehyd ein Derivat des β -Resorcyaldehyds ist, haben wir versucht, den letzteren durch partielle Methylierung in den ersteren umzuwandeln.

Der β -Resorcyaldehyd enthält ein in der Orthostellung und ein in der Parastellung zur Aldehydgruppe (COH) stehendes Phenolhydroxyl. Es ist nun eine im hiesigen Laboratorium wiederholt gemachte Erfahrung, dass der Wasserstoff eines in der Parastellung zu der Kohlenstoffseitenkette stehenden Phenolhydroxyls leichter durch Methyl zu ersetzen ist, als der Wasserstoff eines die Orthobeziehung zur Kohlenstoffseitenkette zeigenden Phenolhydroxyls. Dieser Unterschied zeigt sich z. B., wenn man aus Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd nebeneinander Methylsalicylaldehyd und Anisaldehyd darstellt und tritt besonders deutlich hervor, wenn man vergleichsweise Salicylsäure oder die Homosalicylsäuren und Paroxybenzoesäure oder die Homoparoxybenzoesäuren in Methylsalicylsäure, resp. Methylhomosalicylsäuren und Anissäure resp. Homoanissäuren umzuwandeln versucht.

Bei der beschriebenen Darstellung von Dimethyl- β -resorcyaldehyd aus β -Resorcyaldehyd hat sich herausgestellt, dass die vollständige Methylierung der letzteren Verbindung nur schwierig zu bewirken ist. Selbst wenn man auf 1 Mol. Aldehyd mindestens 2 Mol. Kaliumhydrat und überschüssiges Methyljodid anwendet, bilden sich stets erhebliche Mengen von Monomethyl- β -resorcyaldehyden. Diese gehen beim Schütteln der ätherischen Lösung der Reactionsproducte mit Kalilauge in diese über und sind daraus durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether leicht zu gewinnen.

Wenn man den Aether abdestillirt und den Rückstand der Destillation im Dampfstrom unterwirft, so geht mit den Wasserdämpfen eine Verbindung über, welche sich schon durch den charakteristischen Geruch als der mittelst der Chloroformreaction aus Monomethylresorcin

dargestellte, der Gruppe der Salicylaldehyde angehörige Monaldehyd zu erkennen giebt und mit demselben in allen Eigenschaften übereinstimmt.

Die Darstellung der fraglichen Verbindung aus β -Resorcyraldehyd zeigt, dass ihr die erste der in diesem Abschnitte angeführten beiden Formeln zukommt und dass sie daher als Paramethoxysalicylaldehyd zu bezeichnen ist.

Die Substanz ist sehr leicht veränderlich und verharzt selbst bei dem Trocknen im luftverdünnten Raume ein wenig. Wir sind daher bei der Analyse derselben auf Schwierigkeiten gestossen und haben trotz häufig wiederholter Verbrennungen genau mit der Theorie übereinstimmende Zahlen bis jetzt nicht erhalten. Gleichwohl zeigen z. B. die folgenden Werthe, dass über die Zusammensetzung des Paramethoxysalicylaldehyds Zweifel nicht obwalten können.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	63.16	63.63 pCt.
H ₈	8	5.26	5.56 -
O ₃	48	31.58	— -
	152	100.00.	

Bei der Destillation der durch Methylierung von β -Resorcyraldehyd erhaltenen, noch sauren Abkömmlinge bleiben im Destillirkolben kleine Mengen von Orthomethoxyparoxybenzaldehyd zurück, ein weiterer Beweis, dass diese Verbindung ein Monomethylderivat des β -Resorcyaldehyds ist.

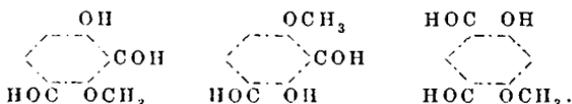
Bei der partiellen Methylierung des β -Resorcyaldehyds haben wir den Paramethoxysalicylaldehyd stets in vorwiegender Menge erhalten; die Ausbeute an demselben betrug gewöhnlich 40 pCt. vom Gewicht des angewandten β -Resorcyaldehyds; von Orthomethoxyparoxybenzaldehyd bildeten sich nur sehr kleine Quantitäten.

Durch den Orthomethoxyparoxybenzaldehyd und den Paramethoxysalicylaldehyd werden zum ersten Male Isomere des Vanillins bekannt, welches, wenn man es in analoger Weise bezeichnen will, den Namen Metamethoxyparoxybenzaldehyd erhalten muss. Der Geruch des Paramethoxysalicylaldehyds erinnert etwas an den des Vanillins; der Orthomethoxyparoxybenzaldehyd ist dagegen eine nur schwach riechende Substanz. Ein charakteristischer Geruch tritt jedoch bei dem Dimethyl- β -resorcyaldehyd namentlich beim Erhitzen wieder hervor.

Etwaige Constitution der beiden isomeren Methylresorcialdehyde.

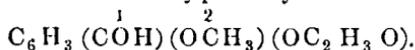
Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen ist es wahrscheinlich, dass bei der Umwandlung von Salicylaldehyden und Paroxybenz-

aldehyden in Dialdehyde der neu hinzukommende, zweite Aldehydrest (COH) zu dem Phenolhydroxyl ebenfalls nur in die Ortho- oder Para-, nicht aber in die Metabeziehung tritt. Aus dem Monomethylresorcïn entstehende Dialdehyde sind demnach voraussichtlich nach der einen oder anderen der drei folgenden Formeln constituirt:



Welche dieser drei Formeln dem einen oder anderen der beiden beschriebenen Monomethylresorcendialdehyde entspricht, muss durch weitere Versuche entschieden werden. Wir machen aber darauf aufmerksam, dass die nach den Formeln I. und II. zusammengesetzten Verbindungen sich von ein und demselben Resorcendialdehyd ableiten. Wir werden daher zunächst versuchen, die Beziehungen der beiden beschriebenen isomeren Monomethylresorcendialdehyde zu dem bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Resorcin entstehenden Resorcendialdehyde ¹⁾, sowie zu der von Senhofer und Brunner ²⁾ durch Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Rescin dargestellten Resodicarbonsäure festzustellen.

Acetorthomethoxyparoxybenzaldehyd:



Diese Verbindung lässt sich leicht durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid auf eine dem letzteren äquivalente Menge des Kaliumsalzes des Orthomethoxyparoxybenzaldehydes erhalten. Zu dem Ende löst man 2 Th. Orthomethoxyparoxybenzaldehyd und 0.8 Th. Kaliumhydrat in Methylalkohol auf und dampft die Lösung zur staubigen Trockne ein. Der fein zerriebene Rückstand wird mit einer Auflösung von 1.4 Th. Essigsäureanhydrid in wasserfreiem Aether übergossen und damit unter häufigem Umschütteln 6 — 8 Stunden in Berührung gelassen. Man filtrirt danach und schüttelt das ätherische Filtrat mit verdünnter Natronlauge, welche den nicht acetylrten Orthomethoxyparoxybenzaldehyd aufnimmt. Durch Verdunsten des Aethers erhält man den Acetorthomethoxyparoxybenzaldehyd sofort im reinen Zustande und zwar in Gestalt büschelförmig gruppirter Nadeln, welche bei 86° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich dagegen in Wasser, und lässt sich am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren.

¹⁾ Diese Berichte X, 2210.

²⁾ loc. cit.

Elementaranalyse:

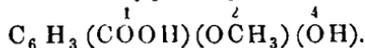
	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	61.85	62.04 pCt.
H ₁₀	10	5.15	5.44 -
O ₄	64	33.00	— -
	194	100.00.	

Die soeben beschriebene Verbindung lässt sich nicht durch directes Digeriren von Orthomethoxyparoxybenzaldehyd mit überschüssigem Essigsäureanhydrid darstellen, da dabei durch Anlagerung von Essigsäureanhydrid an den zunächst gebildeten Acetorthomethoxyparoxybenzaldehyd eine nach der Formel: C₆H₃[CH(OC₂H₃O)₂]¹(OCH₃)²(OC₂H₃O)⁴ zusammengesetzte Verbindung entsteht.

Methylabkömmlinge der β-Resorcylsäure.

Den beschriebenen beiden Monomethylderivaten des β-Resorcyaldehyds, dem Orthomethoxyparoxybenzaldehyd und dem Paramethoxysalicylaldehyd entsprechen zwei verschiedene Monomethyl-β-resorcylsäuren, welche wir ihren Aldehyden analog als Orthomethoxyparoxybenzoësäure und Paramethoxysalicylsäure bezeichnen. Die aromatischen Oxyaldehyde sind in wässriger Lösung nur äusserst schwierig zu den correspondirenden Säuren zu oxydiren, welche man dagegen leicht erhält, wenn man geeignete Oxydationsmittel auf die acetylrten aromatischen Oxyaldehyde einwirken lässt. Wir haben diesen Weg bei der Darstellung von Orthomethoxyparoxybenzoësäure eingeschlagen.

Orthomethoxyparoxybenzoësäure:



Wenn man 15 Th. Acetorthomethoxyparoxybenzaldehyd in 1000 Th. warmen Wassers, in welchem die Verbindung alsbald schmilzt, zu einer möglichst feinen Emulsion vertheilt und in diese allmählich eine Lösung von 7.5 Th. Kaliumpermanganat in 1000 Th. Wasser fliessen lässt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher sich nach kurzem Erwärmen das Mangan als Mangansuperoxydhydrat vollständig absetzt. Man filtrirt die darüber stehende klare Lösung ab, concentrirt durch Eindampfen, fügt Kalilauge bis zu stark alkalischer Reaction hinzu und kocht 10—15 Min., um die gebildete Acetorthomethoxyparoxybenzoësäure zu entacetyliren. Die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung schüttelt man zweckmässig einige Minuten mit einer wässrigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, um Spuren nicht oxydirten Orthomethoxyparoxybenzaldehyds zu entfernen. Verdampft

man danach den Aether, so bleibt ein gelber Syrup zurück, welcher allmählich krystallinisch erstarrt. Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Wasser und ist schwierig in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Bei der Feststellung ihres Schmelzpunktes sind wir auf Schwierigkeiten gestossen und unterlassen es daher, schon jetzt darauf bezügliche Angaben zu machen. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Die Substanz ist eine starke Säure und treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus. Ihr Bleisalz ist schwierig, ihr Silbersalz unschwer löslich in Wasser. Die freie Säure enthält allem Anschein nach Krystallwasser.

Die angeführten Eigenschaften der fraglichen Verbindung stimmen in vieler Beziehung mit denen der Paroxybenzoësäure und der Homoparoxybenzoësäuren¹⁾ überein. Dieser Umstand, sowie die Bildung der Säure aus Acetorthomethoxyparoxybenzoësäure lassen es nicht fraglich erscheinen, dass dieselbe Orthomethoxyparoxybenzoësäure ist. Wir haben davon bis jetzt nicht ausreichende Mengen erhalten, um den Krystallwassergehalt ermitteln und genügende Analysen ausführen zu können und behalten uns vor, diese Lücke später auszufüllen.

Paramethoxysalicylsäure, $C_6H_3(COOH)(OH)(OCH_3)$.

Die Umwandlung des Paramethoxysalicylaldehyds in ein Acetyl-derivat und die Oxydation des letzteren bieten Schwierigkeiten dar, da bei der Einwirkung der dazu erforderlichen Reagentien der fragliche Aldehyd leicht weitergehende Zersetzungen erfährt. Wir haben daher versucht, die zugehörige Paramethoxysalicylsäure auf anderem Wege darzustellen. Wir haben bereits bei der Beschreibung der Methylierung des β -Resorcyaldehyds darauf aufmerksam gemacht, dass bei Trisubstitutionsproducten des Benzols, welche zwei Phenolhydroxyle und eine Kohlenstoffseitenkette enthalten, der Wasserstoff in einem in der Parastellung stehenden Phenolhydroxyle leichter als in einem in der Orthostellung befindlichen Phenolhydroxyle durch Methyl zu ersetzen ist. Man durfte demnach erwarten, dass durch partielle Methylierung der β -Resorcyssäure, welche eine para- und orthohydroxylierte Benzoësäure ist, ohne Schwierigkeit paramethoxylierte Salicylsäure darzustellen sei. Diese Voraussetzung hat sich bestätigt.

Wenn man in eine methylalkoholische Lösung von β -Resorcyssäure, nach und nach die zu dem Ersetzen von mindestens zwei Wasserstoffatomen der Säure erforderliche Menge Natrium einträgt, nach beendigter Wasserstoffentwicklung die Lösung des so erzeugten secundären Natriumsalzes der β -Resorcyssäure mit Methyljodid im gelinden Ueberschuss versetzt, das Gemisch 6—8 Stunden im zuge-

¹⁾ Tiemann und Schotten. Diese Berichte XI, 779.

schmolzenen Rohre im Kochsalzbade bei 100—110° digerirt, darauf Wasser hinzugefügt und den Methylalkohol verdampft, so scheidet sich ein rothbraunes Oel ab, welches im Wesentlichen aus einem nach der Formel $C_6H_3(COOCH_3)(OH)(OCH_3)$ zusammengesetzten secundären Methyläther der β -Resorcyssäure besteht. Man nimmt das Oel in Aether auf, schüttelt die ätherische Lösung, um darin vorhandenes freies Jod zu entfernen, zunächst mit der wässerigen Lösung eines schwefligsauren Salzes und darauf mit verdünnter Kalilauge. Von dieser werden die sauren Methyläther der β -Resorcyssäure aufgenommen, während in dem Aether Spuren des neutralen tertiären Methyläthers derselben zurückbleiben. Man kocht die alkalische Lösung etwa zehn Minuten, um die Gruppe $(COOCH_3)$ der darin gelösten Verbindungen zu verseifen, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aetherausuges bleibt ein brauner krystallinischer Rückstand, aus welchem durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht eine einheitliche, constant bei 154° schmelzende Monomethyl- β -resorcyssäure in glänzenden, weissen Nadeln gewonnen werden kann. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser, ist schwierig löslich in kaltem Wasser, wird aber von siedendem Wasser, Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_8	96	57.14	57.28	57.01
H_8	8	4.76	4.79	4.78
O_4	64	38.10	—	—
	168	100.00.		

In genau mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösungen der Säure erzeugen Bleiacetat und Silbernitrat weisse, selbst in heissem Wasser schwer lösliche Fällungen. Bariumchlorid bringt in derselben Lösung keinen Niederschlag hervor; fügt man aber Ammoniak im Ueberschuss hinzu, so scheidet sich, besonders beim Erwärmen, ein schwerlösliches, krystallinisches, basisches Bariumsalz ab.

Wie aus der vorstehenden Beschreibung erhellt, ist die durch partielle Methylierung der β -Resorcyssäure erhaltene Säure durchaus verschieden von der bei der Oxydation des Orthomethoxyparoxybenzaldehyds entstehenden Säure. Ihre Eigenschaften stimmen dagegen vielfach mit denen der Salicylsäure und der Homosalicylsäuren¹⁾ überein. Da sich von der β -Resorcyssäure nur zwei verschiedene Monomethylresorcyssäuren ableiten lassen, unterliegt es keinem Zweifel, dass die soeben

¹⁾ Tiemann und Schotten loc. cit.

beschriebene Säure die dem Paramethoxysalicylaldehyd entsprechende Paramethoxysalicylsäure ist.

Dimethyl- β -resorcylsäure, $C_6H_3(COOH)(OCH_3)^2(OCH_3)^4$.

Die β -Resorcylsäure ist nur schwierig vollständig zu methyliren. Selbst wenn man das wasserfreie, in Methylalkohol gelöste tertiäre Natriumsalz der Säure längere Zeit mit Methyljodid im geschlossenen Robre digerirt, entstehen nur geringe Mengen des damit correspondirenden tertiären Methyläthers. Durch Verseifen desselben haben wir die Dimethyl- β -resorcylsäure bis jetzt nicht im reinen Zustande gewonnen. Die fragliche Verbindung lässt sich dagegen leicht durch Oxydation des Dimethyl- β -resorcyaldehyds darstellen. Man vertheilt zu dem Ende 1 Theil des Dimethyl- β -resorcyaldehyds in etwa 100 Theilen warmen Wassers, in welchem die Verbindung alsbald schmilzt, schüttelt, um eine Emulsion zu erhalten, und fügt eine Auflösung der zur Oxydation erforderlichen Menge Kaliumpermanganat in 100 Theilen Wasser hinzu. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyhydrat abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft. Aus der concentrirten Lösung gewinnt man die gebildete Säure durch Ausfällen mit Salzsäure oder Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether.

Die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte Dimethyl- β -resorcylsäure bildet feine, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, welche bei 108° schmelzen, schwer löslich in kaltem Wasser und leicht löslich in Alkohol, wie auch Aether sind. Wässrige Lösungen der Verbindung geben mit Eisenchlorid keine Reaction.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	109	59.34	59.10
H ₁₀	10	5.49	5.63
O ₄	64	35.17	—
	182	100.00	

Das Silbersalz wird aus einer wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure als weisser Niederschlag gefällt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in farblosen, langen Nadeln erhalten. Eine Silberbestimmung in demselben lieferte das nachstehende Ergebniss:

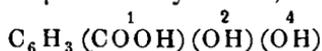
	Berechnet für C ₉ H ₉ AgO ₄	Gefunden
Ag	37.37 pCt.	37.09 pCt.

In der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes der Dimethyl- β -resorcylsäure ruft Bleiacetat eine weisse, krystallinische Fällung, Kupfersulfat einen blaugrünen, amorphen Niederschlag hervor. Auf Zusatz von Zinksulfat entsteht nur in concentrirten Lösungen eine

Ausscheidung; das so erhaltene Zinksalz lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. Das Barium- und Calciumsalz der Dimethyl- β -resorcylsäure sind in Wasser leicht löslich.

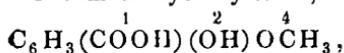
Die folgende Zusammenstellung soll die Beziehungen übersichtlich veranschaulichen, in welchen die beschriebenen Abkömmlinge der β -Resorcylsäure und des β -Resorcylaldehyds zu einander stehen:

β -Resorcylsäure,



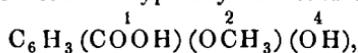
Schmpkt. 204—206°.

Paramethoxysalicylsäure,

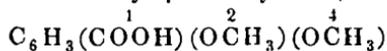


Schmpkt. 154°.

Orthomethoxyparoxybenzoësäure,

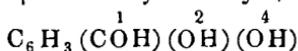


Dimethyl- β -resorcylsäure,



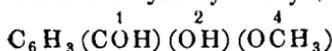
Schmpkt. 108°.

β -Resorcylaldehyd,



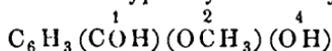
Schmpkt. 134—135°.

Paramethoxysalicylaldehyd,



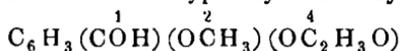
Schmpkt. 62—63°.

Orthomethoxyparoxybenzaldehyd,



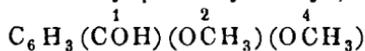
Schmpkt. 153°.

Acetorthomethoxyparoxybenzaldehyd,



Schmpkt. 86°.

Dimethyl- β -resorcylaldehyd,

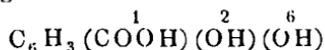


Schmpkt. 68—69°.

Bemerkungen zur Constitution der α - und γ -Resorcylsäure.

Die Constitution der α -Resorcylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{COOH}})(\overset{3}{\text{OH}})(\overset{5}{\text{OH}})$, hat Barth mit Sicherheit festgestellt. Die aus den, von Ascher, Blomstrand, Reimer und dem Einen von uns, Berg, sowie Senhofer und Brunner ausgeführten Versuchen bezüglich der Constitution der β -Resorcylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{COOH}})(\overset{2}{\text{OH}})(\overset{4}{\text{OH}})$, sich ergebenden Schlussfolgerungen sind durch die vorstehende Untersuchung controlirt

und bestätigt worden; als ein Ausdruck der Constitution der als γ -Resorcylsäure angesprochenen, von Senhofer und Brunner dargestellten Verbindung bleibt daher in der That nur die Formel:



übrig. Es fragt sich nun, ob sich nicht noch weitere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution der α - und γ -Resorcylsäure finden lassen.

Wir haben im Verlauf der vorstehenden Arbeit darauf hingewiesen, dass die der Gruppe der Salicylaldehyde und der Reihe der Paroxybenzaldehyde angehörigen Verbindungen durch allgemeine Reactionen gekennzeichnet und von einander zu unterscheiden sind. Aehnliche Uebereinstimmungen und ähnliche Verschiedenheiten im chemischen Verhalten ergeben sich auch für die den betreffenden Aldehyden entsprechenden Säuren, welche wir kurz als Salicylsäuren und Paroxybenzoësäuren von einander unterscheiden. Die verhältnissmässig leichte Löslichkeit der Paroxybenzoësäuren in Wasser, ihre leichte Zersetzbarkeit bei höherer Temperatur, die ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse der sich von ein und demselben Metall ableitenden, analog zusammengesetzten Salze der verschiedenen Paroxybenzoësäuren verdienen z. B. hierbei erwähnt zu werden. Auf der anderen Seite sind alle bis jetzt untersuchten Salicylsäuren z. B. dadurch ausgezeichnet, dass ihre wässrigen Lösungen durch Eisenchlorid intensiv blau, blauviolett, rothviolett oder roth gefärbt werden, während ähnliche Reactionen unter den nämlichen Bedingungen in Lösungen der Paroxybenzoësäuren nicht eintreten.

Von den Dioxybenzoësäuren geben in gleicher Weise nur diejenigen eine der Salicylsäurereaction analoge Reaction, welche als hydroxylierte Salicylsäuren aufgefasst werden müssen.

Es ist in dieser Beziehung bemerkenswerth, dass die γ -Resorcylsäure, in welcher beide Phenolhydroxyle in der Orthobeziehung zu der Carboxylgruppe anzunehmen sind, ebenso wie die Gentisinsäure (Hydrochinoncarbonsäure), welche eine metahydroxylierte Salicylsäure ist und die β -Resorcylsäure, welche als parahydroxylierte Salicylsäure bezeichnet werden kann, mit Eisenchlorid eine charakteristische Reaction geben, während die α -Resorcylsäure in wässriger Lösung durch Eisenchlorid ebensowenig gefärbt wird, wie die Methoxybenzoësäure, als deren metahydroxyliertes Abkömmling sie erscheint¹⁾.

1) Durch Eisenchlorid werden wässrige Lösungen der Gentisinsäure blau, der β -Resorecylsäure, wie mehrfach erwähnt, roth und der γ -Resorcylsäure blauviolett gefärbt. Eine Reaction mit Eisenchlorid giebt allerdings auch die fünfte der bis jetzt näher untersuchten Dioxybenzoësäuren, nämlich die Protocatechusäure, welche nicht ein Derivat der Salicylsäure, sondern eine metahydroxylierte Paroxybenzoësäure ist. In derselben stehen die beiden Phenolhydroxyle zu einander in der Orthobe-

Wie man sieht, steht das soeben erwähnte Verhalten der α - und γ -Resorcylsäure mit der angeführten Constitution dieser Verbindungen im Einklang.

Zu der Carboxylgruppe stehen in der α -Resorcylsäure beide Phenolhydroxyle in der Metabeziehung und in der γ -Resorcylsäure beide in der Orthobeziehung; aus jeder dieser Säuren darf daher, selbst wenn man sie unter den verschiedensten Bedingungen methylyrt, immer nur eine Monomethylresorcylsäure entstehen, aus keiner derselben können sich, wie aus der α -Resorcylsäure zwei verschiedene Monomethylderivate bilden.

Wir beabsichtigen die für beide Säuren aufgestellten Formeln auch nach dieser Richtung einer Prüfung zu unterwerfen.

Durch eine genaue Untersuchung der Methylresorcylsäuren und der Methylresorcyaldehyde hoffen wir eine Grundlage zuschaffen, von welcher aus Versuche zur Aufklärung der Constitution von in der Natur vorkommenden, zu den Resorcylsäuren in naher Beziehung stehenden Substanzen mit Erfolg in Angriff genommen werden können.

562. Georg Wagner. Die Chemie auf der VI. Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte in St. Petersburg vom 20. bis 29. December 1879 (1.—10. Januar 1880).

(Eingegangen am 6. December.)

Die sechste Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte war in jeder Hinsicht die zahlreichste und glänzendste von allen bisher gewesen, obwohl die ungünstig gewählte Jahreszeit viele vom Besuch abgehalten hat, so dass manches wissenschaftliche Institut bloss spärlich vertreten, oder, wie z. B. das chemische Laboratorium zu Kazan, ganz ohne Repräsentanten war. Die Versammlung zählte im Ganzen 1435 Mitglieder, während an den Sitzungen der chemischen Sektion allein sich 179 Gelehrten beider Geschlechter betheilt haben. Entsprechend der Mitgliederzahl war die Versammlung auch reich an

ziehung. Ihre Lösungen werden, wie die des Brenzcatechins, von welchem sie abstammt, durch Eisenchlorid deutlich grün gefärbt. Diese Reaction, welche nach den Untersuchungen des Einen von uns für alle den Protocatechusäurerest $C_6H_3(C-)(OH)(OH)$ enthaltende Körper charakteristisch ist, lässt sich nicht mit den in Lösungen der Salicylsäuren eintretenden blauen, blauvioletten, rothvioletten oder rothen Reactionen verwechseln; beide Körperclassen unterscheiden sich ferner dadurch von einander, dass die durch Eisenchlorid gefärbten Lösungen der Protocatechusäure und ihrer Derivate auf Zusatz verdünnter Alkalien zunächst eine blaue, blauviolette und zuletzt rothe Farbe annehmen, während die durch Eisenchlorid in Lösungen der Salicylsäure und ihrer Abkömmlinge hervorgerufenen Färbungen durch verdünnte Alkalien entweder vollständig zerstört oder doch in keinerlei charakteristischer Weise verändert werden.