

in dunkeln Flocken eine Substanz (Homoanthrachryson?) ab, deren rothbraune alkoholische Lösung namentlich nach Zusatz von etwas Alkali eine prachtvolle dunkelgrüne Fluorescenz zeigt. Ein sehr grosser Ueberschuss von Alkali färbt die Flüssigkeit unter Aufhebung der Fluorescenz intensiv purpurroth.

Bei der Destillation mit Kalk liefert die Kresorsellinsäure ein öliges Destillat, welches in der Kälte nur zum Theil zu einer strahligh krystallinischen Masse erstarrt. Die möglichst getrennte feste Substanz gab beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid ein Fluorescein, zeigte überhaupt alle Reaktionen des Resorcins mit Ausnahme der Brunner'schen Reaktion mit Nitrobenzol und Schwefelsäure. Sie verhielt sich hierin also durchaus wie das von Knecht¹⁾ beschriebene Kresorcin. Ihre Menge war zu gering, um eine für die Schmelzpunktvergleichung genügende Reinigung zu gestatten.

Auch das Schmelzen mit Natriumhydroxyd, durch welches Barth und Schreder²⁾ aus der symmetrischen Dioxybenzoësäure Resorcin gewannen, führte bei der Kresorsellinsäure nicht zu einer glatten Spaltung. Bei längerem Schmelzen in mässiger Hitze wird anscheinend die Methylgruppe oxydirt und eine mit Eisenchlorid sich rothviolett färbende Phenolsäure gebildet. In höherer Temperatur wird freilich Kohlensäure abgespalten, aber das aus viel Petroleumäther krystallisirte Produkt scheint nicht Kresorcin, sondern Resorcin oder ein Gemenge beider zu sein, insofern es jetzt ausser den übrigen Resorcinreaktionen auch die von Brunner angegebene erkennen lässt.

365. Oscar Jacobsen: Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren.

V. Mittheilung.

[Aus dem chem. Univers.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Bromorthotoluylsäure wurde durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die Säure $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OH}$, ferner aus der α -Nitroorthotoluylsäure durch salpetrige Säure, besser aus der Sulfoorthotoluylsäure durch Kalischmelzung die Säure $C_6H_3 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2H}$ gewonnen, und endlich die letztere Säure in die zweite Oxyorthophthalsäure $C_6H_3 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{CO_2H}$ übergeführt. Damit sind die zehu mög-

¹⁾ Diese Berichte XV, 301, 1071.

²⁾ Diese Berichte XII, 1258.

lichen Oxytoluylsäuren und die sechs möglichen Oxyphthalsäuren sämtlich bekannt.

β -Metahomosalicylsäure, $C_6H_3 \cdot CH_3^1 \cdot CO_2H^2 \cdot OH^3$. Diese aus der Bromorthotoluylsäure erhaltene Säure löst sich bei 25° in ungefähr 700 Theilen Wasser. In heissem Wasser ist sie leicht löslich, äusserst leicht in Alkohol und Aether. Aus der erkaltenden wässrigen Lösung scheidet sie sich in schönen, bis über 5 cm langen, baumförmig verwachsenen Nadeln, aus sehr verdünntem Weingeist ebenfalls in langen, feinen Nadeln aus. Die Krystalle sind wasserfrei. Sie schmelzen bei 168°. Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer aus langen, glasglänzenden Prismen bestehenden Masse. Mit Wasserdämpfen ist die Säure ziemlich leicht flüchtig. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird die Säure in Kohlensäure und Metakresol gespalten.

Ihr Calciumsalz ist äusserst leicht löslich und nicht krystallisirbar.

β -Orthohomometaoxybenzoësäure, $C_6H_3 \cdot OH^1 \cdot CH_3^2 \cdot CO_2H^3$. Viel leichter als aus der α -Nitroorthotoluylsäure erhält man diese Säure durch gelindes Schmelzen der Sulfoorthotoluylsäure mit Kaliumhydroxyd. Sie krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie sehr leicht löslich ist, sehr gut in langen, glasglänzenden Nadeln, die bei 183° schmelzen.

Auch von kaltem Wasser wird sie ziemlich reichlich, von Alkohol und Aether sehr leicht, von Chloroform nur wenig gelöst. Sie lässt sich mit Wasserdämpfen destilliren.

Durch Eisenchlorid entsteht nicht nur in den Lösungen ihrer Salze, sondern auch in der kalt gesättigten, wässrigen Lösung der freien Säure ein starker, hellbrauner Niederschlag. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200—210° wird die Säure nicht verändert. Bei der Destillation mit Kalk gab sie ein Kresol, welches in der Kalischmelze Salicylsäure lieferte.

Das Calciumsalz ist sehr leicht löslich. Es krystallisirt in Krusten, die aus durchsichtigen, spiessigen Prismen bestehen.

Wird eine der beiden hier beschriebenen Oxytoluylsäuren sehr anhaltend in mässiger Hitze mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, so kann aus der angesäuerten Lösung der Schmelze mittelst Aether in geringer Menge eine leicht lösliche Säure ausgeschüttelt werden, die mit Eisenchlorid eine tief kirschrothe Färbung giebt. Zweifellos ist dies die zweite Oxyorthophthalsäure. Zur Darstellung derselben eignet sich der bezeichnete Weg indess nicht, weil jene beiden Oxytoluylsäuren in der Kalischmelze auffallend leicht zerstört werden.

Um zu der bisher nicht bekannten β -Oxyorthophtalsäure zu gelangen, musste daher der Umweg der Methylierung eingeschlagen werden. Ich ging dabei von der leichter in grösseren Mengen zu beschaffenden β -Orthohomometaoxybenzoësäure aus.

Aus dem secundären Natriumsalz dieser Säure wurde durch Erhitzen mit Methyljodid auf 140° der Dimethyläther als ölige Flüssigkeit gewonnen und aus diesem durch Verseifen die methylierte Säure dargestellt.

Diese Methoxytoluylsäure, $C_6H_3 \cdot (O\overset{1}{CH_3}) \cdot CH_3 \cdot CO_2H$, wird aus der heissen Lösung ihrer Salze durch Säuren als weiche, voluminöse, aus kleinen Nadeln bestehende Masse ausgeschieden. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem viel reichlicher löslich, aber immerhin erheblich weniger als die nicht methylierte Säure. Aus verdünnter wässriger Lösung erhält man sie in sehr langen, feinen Nadeln. Schmelzpunkt 146° . Eisenchlorid färbt die Lösung nicht.

Ihr Calciumsalz ist nur mässig leicht löslich und lässt sich daher vom demjenigen der nicht methylierten Säure leicht trennen. Es krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallwasser in kleinen Prismen, die sich beim Verdampfen der Lösung namentlich an der Oberfläche in harten Krusten abscheiden.

Die Oxydation dieser Methoxytoluylsäure geschah durch Erwärmen mit der doppelten Menge übermangansauren Kaliums in schwach alkalischer Lösung. Aus dem Filtrat wurde zuerst der kleine Rest unoxydiert gebliebener Methoxytoluylsäure, dann erst aus der sehr weit eingedampften Lösung die viel leichter lösliche Methoxyphthalsäure ausgefällt und ein weiterer Antheil der letzteren schliesslich durch Aether aus der Mutterlauge ausgeschüttelt.

Die β -Methoxyorthophtalsäure, $C_6H_3(O\overset{1}{CH_3}) \cdot CO_2H \cdot CO_2H$, ist in heissem Wasser sehr leicht und auch in kaltem ziemlich leicht löslich. Aus der sehr concentrirten Lösung ihrer Salze wird sie in mikroskopischen, kurzen Prismen gefällt. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, aber fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Sie schmilzt bei 160° , beginnt aber bei dieser Temperatur schon sich unter Aufschäumen in Anhydrid zu verwandeln.

Ihr Anhydrid erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse, bei 87° schmelzend, in Nadeln sublimirbar.

Mit Eisenchlorid giebt die Lösung der β -Methoxyorthophtalsäure eine gelbe, in viel Wasser lösliche Fällung. Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes fällt salpetersaures Silber einen voluminösen, käsigen Niederschlag, auch in heissem Wasser schwer löslich und daraus in mikroskopischen, rhombischen Blättchen krystallisierend. Schwefelsaures Kupfer fällt nicht. Essigsäures Blei giebt einen flockigen,

auch in heissem Wasser unlöslichen Niederschlag, Chlorbaryum einen pulverigen Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist. Die Reaktionen stimmen also ganz mit denen der von Schall¹⁾ dargestellten α -Methoxyorthophtalsäure überein.

β -Oxyorthophtalsäure, $C_6H_3 \cdot OH \cdot CO_2H \cdot CO_2H$. Die Methoxyorthophtalsäure wurde kurze Zeit gelinde mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, die mit Salzsäure fast neutralisirte Lösung der Schmelze auf ein kleines Volumen eingedampft, der Rückstand angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, endlich der Aether abdestillirt und die Säure aus wenig heissem Wasser krystallisirt. Die neue Orthophtalsäure scheidet sich aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung allmählich als compacte, aus kurzen, derben, harten Prismen bestehende Krystallmasse aus. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als die α -Oxyorthophtalsäure. Bei 17° wird sie von ungefähr 5 Theilen Wasser gelöst, in der Hitze noch viel reichlicher. Sehr leicht löst sie sich auch in Alkohol und Aether, ist aber unlöslich in Petroleumäther. Die reine Säure scheint bei schnellem Erhitzen erst nahe über 200° zu schmelzen. Bei langsamem Erhitzen schmilzt sie unter Anhydridbildung schon viel niedriger, sehr langsam sogar schon, wenn man sie bei 150° zu trocknen versucht. Das dabei entstehende Anhydrid schmilzt bei etwa 145—148°. Es lässt sich nicht leicht rein gewinnen, da die β -Oxyorthophtalsäure sich in der Hitze sehr leicht in Phenol und Kohlensäure spaltet. Unter Umständen scheint als Zwischenprodukt auch Metaoxybenzoësäure zu entstehen.

Die Säure giebt, zum Unterschied von der α -Oxyorthophtalsäure, mit Eisenchlorid eine sehr beständige, intensiv kirschrothe Färbung, durchaus derjenigen ähnlich, die mit Oxyterephthalsäure u. s. w. erhalten wird.

Das Baryumsalz ist leicht löslich und wird nur undeutlich krystallinisch erhalten. Noch leichter löslich ist das Calciumsalz, dessen Lösung zu einer gummiartigen, erst nach längerer Zeit krystallinisch werdenden Masse eintrocknet.

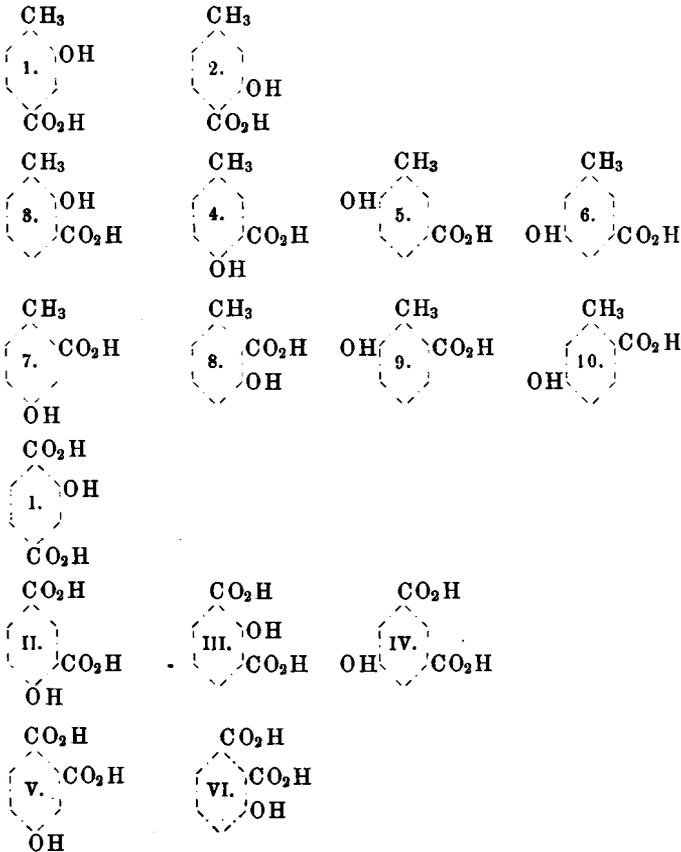
Die einigermaassen concentrirten Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid einen schmutzig braunrothen Niederschlag, der sich erst in grösseren Mengen Wasser oder auf Zusatz von etwas Salzsäure mit schön kirschrother Farbe auflöst. Die Färbung ist in Siedhitze beständig und wird erst durch starken Salzsäurezusatz aufgehoben.

Essigsames Blei erzeugt in der Lösung des Ammoniaksalzes eine amorphe Fällung, salpetersames Silber einen flockigen, ebenfalls amorphen, in viel Wasser löslichen Niederschlag. In Siedhitze wird Silber reducirt. Schwefelsames Kupfer färbt grün, ohne zu fällen. Alkalische Kupferlösung wird auch in Siedhitze nicht reducirt.

¹⁾ Diese Berichte XII, 831.

Mit Resorcin auf 200° erhitzt, bildet auch diese Oxyorthophtal-säure ein Fluoresceïn. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bietet sie durchaus ähnliche Erscheinungen, wie die von Baeyer an der α -Oxyorthophtalsäure beobachteten. ¹⁾

Da hiermit die Reihe der möglichen Oxytoluylsäuren und Oxy-phtalsäuren geschlossen ist, mögen diese hier, geordnet nach den nicht hydroxylierten Säuren, von denen sie sich ableiten, nochmals zusammengestellt und die betreffenden Literaturangaben angefügt werden:



1. α -Orthohomometaoxybenzoësäure. Flesch, diese Berichte VI, 481. — Rössler und v. Gerichten, diese Berichte XI, 705, 1587. — Hall und Remsen, diese Berichte XII, 1432.

¹⁾ Diese Berichte X, 1031.

2. α -Metahomosalicylsäure. Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. Chem. 1869, 622. — Jacobsen, diese Berichte XI, 381, 573. — Tiemann und Schotten, diese Berichte XI, 777. — Schall, diese Berichte XII, 820.

3. Orthohomosalicylsäure. Kekulé, diese Berichte VII, 1006. — Ihle, Journ. f. pr. Chem. (2) 14, 456. — Tiemann und Schotten, diese Berichte XI, 776. — Jacobsen, diese Berichte XI, 902. — Schall, diese Berichte XII, 819.

4. Parahomosalicylsäure. Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. Chem. 1869, 622. — Ihle, Journ. pr. Chem. (2) 14, 456. — Jacobsen, diese Berichte XI, 377; Ann. Chem. Pharm. 195, 283. — Tiemann und Schotten, diese Berichte XI, 778. — Schall, diese Berichte XII, 821.

5. Orthohomoparaoxybenzoësäure. Tiemann u. Schotten, diese Berichte XI, 777. — Jacobsen, diese Berichte XI, 898. — Schall, diese Berichte XII, 819. — Remsen und Kuhara, diese Berichte XV, 951.

6. Metahomometaoxybenzoësäure. Jacobsen, diese Berichte XIV, 2357.

7. Parahomometaoxybenzoësäure. Jacobsen, diese Berichte XIV, 41. — J. und Wierss, Vorstehende Mittheilung.

8. β -Metahomosalicylsäure. Jacobsen, diese Mittheilung.

9. β -Orthohomometaoxybenzoësäure. Jacobsen, diese Mittheilung.

10. Metahomoparaoxybenzoësäure. Tiemann u. Schotten, diese Berichte XI, 778. — Schall, diese Berichte XII, 819. — Jacobsen, diese Berichte XIV, 40.

I. Oxyterephthalsäure. Warren de la Rue und Müller, Ann. Chem. Pharm. 121, 96. — Burkhardt, diese Berichte X, 144, 1273. — Jacobsen, diese Berichte XI, 381, 571, 573. — Barth, diese Berichte XI, 567. — Schall, diese Berichte XII, 832. — Tiemann und Landshoff, diese Berichte XII, 1336. — Fischli, diese Berichte XII, 621. — Hall und Remsen, diese Berichte XII, 1433.

II. α -Oxyisophthalsäure. Ost, Journ. pr. Chem. (2) 14, 103; 15, 301. — Tiemann und Reimer, diese Berichte X, 1571. — Jacobsen, diese Berichte XI, 374, 898. — Iles und Remsen, diese Berichte XI, 597. — Hasse, diese Berichte X, 2194. — Schall, diese Berichte XII, 833. — Ciamician, diese Berichte XIII, 1865.

III. β -Oxyisophthalsäure. Tiemann und Reimer, diese Berichte X, 1562. — Hasse, diese Berichte X, 2194. — Jacobsen, diese Berichte XI, 902. — Schall, diese Berichte XII, 832.

IV. γ -Oxyisophtalsäure. Heine, diese Berichte XIII, 491. — Lönnies, diese Berichte XIII, 705. — Beyer, diese Berichte XV, 2369.

V. α -Oxyorthophtalsäure. Baeyer, diese Berichte X, 1079. — Schall, diese Berichte XII, 834. — Tiemann und Landshoff, diese Berichte XII, 1337. — Jacobsen, diese Berichte XIV, 42.

VI. β -Oxyorthophtalsäure. Jacobsen, diese Mittheilung.

366. Adolf Baeyer und Paul Becker: Paranitrobenzaldehyd und Aceton.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 25. Juli.)

Condensirt man Bittermandelöl mit Aceton bei Gegenwart von verdünnten Alkalien so bildet sich nach Claisen¹⁾ unter Wasserabspaltung das Methylketon der Zimmtsäure. Orthonitrobittermandelöl liefert dagegen nach Baeyer und Drewsen²⁾ bei gleicher Behandlung ohne Wasserabspaltung ein aldolartiges Produkt — das Methylketon der Orthonitro- β -phenylmilchsäure —, welches erst durch Einwirkung wasserentziehender Mittel in Orthonitrocinnamylmethylketon übergeht.

Baeyer und Drewsen haben diesen auffallenden Unterschied in dem Verhalten des substituirten Aldehydes durch die Annahme erklärt, dass in beiden Fällen zuerst aldolartige Produkte gebildet werden, von denen aber nur das nitrirte eine hinreichende Beständigkeit besitzt, um unter den Versuchsbedingungen existiren zu können, während das nicht nitrirte sofort 1 Molekül Wasser verliert. Es musste dabei aber dahingestellt bleiben, ob diese beständigmachende Wirkung der Nitrogruppe ihrer Anwesenheit allein, oder auch ihrer Stellung zuzuschreiben sei.

Die Beantwortung dieser Frage hat ein gewisses theoretisches Interesse, weil nach Baeyer und Drewsen's Versuchen in der Anwendung nitrirter Verbindungen ein Mittel gegeben ist, vergängliche Uebergangszustände festzuhalten, und es dabei von Wichtigkeit ist, zu wissen, ob man zu diesem Zwecke sich immer der oft schwer darzustellenden Orthoverbindungen bedienen muss. Wir haben deshalb die Condensation des Paranitrobenzaldehydes mit Aceton studirt und dabei gefunden, dass die Nitrogruppe in der Parastellung ebenso wirkt wie in der Orthostellung.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2470.

²⁾ Diese Berichte XV, 2856.