

623. St. von Kostanecki: Zur Einführung der Carboxylgruppe in die Phenole.

(Eingegangen am 4. December.)

Wie Will¹⁾ beim Phloroglucin und Bistrzycki und ich²⁾ beim Resorcin und Orcin gezeigt haben, lässt sich die Methode, welche Senhofer und Brunner zur Einführung der Carboxylgruppe in polyhydroxylierte Phenole anwandten, indem sie diese Verbindungen mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat resp. von Kaliumhydrocarbonat mehrere Stunden im Rohr auf 130° erhitzen, in vielen Fällen sehr bedeutend vereinfachen. In der That genügt es, Phloroglucin, Resorcin oder Orcin in mässig concentrirter, wässriger Lösung von Kalium- oder Natriumhydrocarbonat kurze Zeit in einem Kölbchen zu erwärmen, um recht gute Ausbeute an deren Carbonsäuren zu erhalten.

Diese Beobachtungen haben mich veranlasst, die Anwendung derselben Reaction auf andere Phenole zu versuchen. Von den Monoxybenzolen habe ich nur das Phenol und das Thymol mit Kaliumhydrocarbonatlösung im offenen Gefässe erhitzt, jedoch ergaben die Versuche negative Resultate, wie nicht anders zu erwarten war, da Drechsel³⁾, der überhaupt zuerst die Einwirkung des Kaliumhydrocarbonats auf Phenole studirt hat, nur wenig Salicylsäure erhalten hatte, selbst als er Phenol mit Kaliumhydrocarbonat auf 160° im Rohr erhitzte.

Auch bei den Bioxybenzolen geht die Reaction mit Alkalihydrocarbonaten im offenen Gefäss durchaus nicht in allen Fällen vor sich, wie ich schon in Gemeinschaft mit Bistrzycki vom Hydrochinon mitgetheilt habe.

Das Toluhydrochinon und Thymhydrochinon verhalten sich ebenso. Man muss hier schon, wie Senhofer und Sarlay⁴⁾ beim Hydrochinon und Brunner⁵⁾ beim Toluhydrochinon, durch Anwendung von Druck die Reaction unterstützen.

Bei dem Brenzcatechin, dessen Carbonsäuren Miller⁶⁾ erhielt, als er es mit Ammoniumcarbonat im Rohr erhitzte, lässt sich im offenen Gefäss die Einführung der Carboxylgruppe gleichfalls nicht bewerkstelligen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1323.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1983.

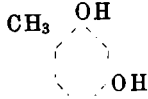
³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1865, 580.

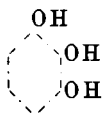
⁴⁾ Monatshefte f. Chem. I, 236.

⁵⁾ Monatshefte f. Chem. II, 448.

⁶⁾ Chem. Soc. Journ. 7, 41, 398.

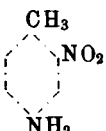
Hiernach musste ich vermuthen, dass der leichte Eintritt der Carboxylgruppe von der Stellung der Hydroxyle abhängen müsse und jene Darstellungsmethode sich nur bei solchen Phenolen anwenden lasse, welche zwei Hydroxylgruppen in der Meta-Stellung besitzen. Meine weiteren Versuche bestätigten diese Vermuthung. Es gelang mir sowohl ein zweites Homologes des Resorcins, nämlich das von

Knecht ¹⁾ beschriebene Cresorcin , wie auch ein zweites

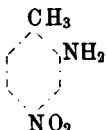
Oxyresorcin, das Pyrogallol , in die Carbonsäuren überzuführen.

Darstellung des Cresorcins.

Knecht benutzte als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Cresorcins das durch partielle Reduction des *m*-Dinitrotoluols ent-

stehende *o*-Nitro-*p*-Toluidin . Er führte dieses successive in

das *o*-Nitro-*p*-Kresol, *o*-Amido-*p*-Kresol und zuletzt durch Diazotiren in Cresorcin über. Da aber die erwähnten Prozesse hier nur wenig glatt verlaufen, so hielt ich es für zweckmässig, von dem isomeren

Nitrotoluidin, dem *p*-Nitro-*o*-Toluidin , auszugehen, welches

sich sehr leicht nach der fast quantitative Ausbeute liefernden Methode von Nölting und Collin ²⁾ erhalten lässt. Letzteres kann man ohne grössere Verluste nach denselben Verfassern ³⁾ in das *p*-Nitro-*o*-Kresol und dann in das *p*-Amido-*o*-Kresol überführen. Durch Diazotiren und Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man aus diesem Amido-kresol, wie bereits Wallach ⁴⁾ bewiesen, reichlich Cresorcin.

Cresorcincarbonensäure.

Zur Gewinnung der Carbonsäure wurde ein Theil des Cresorcins mit 4 Theilen Kalium- oder Natriumhydrocarbonat und 5—10 Theilen

¹⁾ Diese Berichte XV, 298.

²⁾ Diese Berichte XVII, 265.

³⁾ Diese Berichte XVII, 268.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2835.

Wasser in einem Kölbchen $\frac{1}{4}$ Stunde lang erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Salzsäure angesäuert und zweimal mit Aether extrahirt. Der ätherischen Lösung wird die Säure durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung entzogen. Nach dem Ansäuern der letzteren wird die Säure abermals mit Aether extrahirt. Dieser hinterliess beim Abdestilliren die Säure in schwach röthlich gefärbten Krusten. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle wurde die Säure vollkommen rein erhalten.

Sie krystallisirt in sehr langen, dünnen, farblosen, glänzenden Prismen, die wasserhaltig sind.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(OH)_2COOH + H_2O$
H ₂ O	9.80	9.68 pCt.

Die bei 105° getrocknete Säure gab bei der Analyse Zahlen, die gut für eine Dioxytoluylsäure stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)(OH)_2COOH$
C	57.32	57.14 pCt.
H	4.94	4.76 »

Die Säure ist in Aether und Alkohol sehr leicht, in heissem Wasser leicht löslich, viel schwerer in kaltem.

Mit Eisenchlorid färbt sie sich blauviolett und wird von Bleizuckerlösung nicht gefällt. Sie schmilzt bei 208° unter Kohlensäureabspaltung.

Das Kaliumsalz wurde durch vorsichtiges Neutralisiren einer concentrirten, wässrigen Lösung der Säure mit Kaliumcarbonat dargestellt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in farblosen, wohl ausgebildeten Prismen.

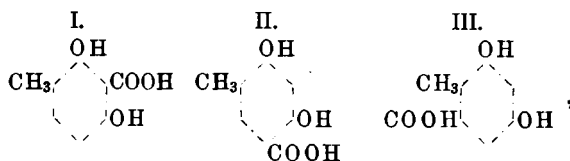
Die lufttrockene Substanz erlitt, bei 105° getrocknet, einen Wasserverlust, der zwei Molekülen Krystallwasser entspricht.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7O_7K + 2H_2O$
K	14.93	14.87 pCt.

Die so getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	18.88	18.93 pCt.

Vom Cresorcin lassen sich drei Carbonsäuren ableiten:

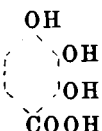


von denen die Säure III als die Kresorsellinsäure von Jacobsen und

Wiers¹⁾ bereits bekannt ist. Von dieser Säure ist aber die Cresorcincarbonsäure völlig verschieden; es kann ihr also nur die Formel I oder II zukommen. In beiden Fällen wäre die Säure eine Salicylsäure, was auch die Eisenreaction bestätigt.

Von den beiden möglichen Formeln möchte ich der zweiten den Vorzug geben, da die Leichtigkeit des Reactionsverlaufs wohl den Schluss erlaubt, dass beim Cresorcin dieselbe Stelle des Benzolkernes von der Carboxylgruppe besetzt wird, wie beim Resorcin selbst²⁾.

Pyrogallolcarbonsäure.

Die Pyrogallolcarbonsäure  ist bisher nur durch 12- bis

15stündiges Erhitzen von Pyrogallol mit Ammoniumcarbonat auf 130° von Senhofer und Brunner³⁾ erhalten worden.

Durch Erwärmen von Pyrogallol mit Kaliumhydrocarbonat im Kölbchen kann man sehr leicht und schnell die Säure in vorzüglicher Reinheit gewinnen.

Die Analyse bestätigte die Angabe von Senhofer und Brunner, dass die Säure mit $\frac{1}{3}$ Molekül Wasser krystallisirt.

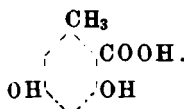
	Gefunden	Berechnet für $3[C_6H_2(OH)_3COOH] + H_2O$
C	47.79	47.73 pCt.
H	3.75	3.79 »

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

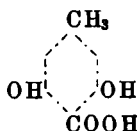
	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.06	3.33 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1960.

²⁾ Dieselbe Betrachtung macht auch die Constitution der Paraorsellinsäure sehr wahrscheinlich. Die Formel für Paraorsellinsäure wäre dann



Für die Orsellinsäure bliebe dann nur die Formel



übrig.

³⁾ Monatshefte f. Chem. I, 468.

Die Identität der Säure wurde aus allen von Senhofer und Brunner angegebenen Reactionen erschlossen.

Die für Pyrogallolcarbonsäure sehr charakteristische violette Färbung mit Spuren von Salpetersäure zeigte eine Lösung meiner Säure in kalter conc. Schwefelsäure mit grosser Schönheit.

Das Pyrogallol ist das zweite Trioxybenzol, das durch Kochen mit Kaliumhydrocarbonat in die entsprechende Carbonsäure übergeht; denn beim Phloroglucin hat bereits Will¹⁾ die Methode mit Vortheil angewandt. Es wäre nun interessant, festzustellen, ob das dritte mögliche Trioxybenzol, das von Barth und Schreder²⁾ beschriebene Oxyhydrochinon, welches auch zwei Hydroxylgruppen in der Metastellung besitzt, gleichfalls eine Carbonsäure liefert.

Da die Darstellung des Oxyhydrochinons viel Zeit erfordert, so konnte ich den Versuch damit bisher nicht ausführen. Ich gedenke nun zunächst bei den Homologen des Oxyhydrochinons, dem Oxyxylohydrochinon und dem Oxythymohydrochinon, die Allgemeinheit dieser Reaction zu prüfen.

Berlin, Organ. Laborat. der Techn. Hochschule.

624. S. Levy: Ueber die Oxydation des Copaivabalsamöls.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Strassburg.]

(Eingegangen am 4. December.)

Als ich für meine demnächst zu veröffentlichende Arbeit »Ueber Condensationsproducte der Terpenylsäure« grössere Mengen dieser Säure, die ja bekanntlich bei der Oxydation von Terpentinöl mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entsteht, nöthig hatte, kam ich auf den Gedanken, auch einmal einige Terpene vom anderem Siedepunkt als die in die Reihe des Terpentinöls und Citronenöls gehörenden auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel zu prüfen; ein Gedanke, der um so mehr der Ausführung werth schien, als sich mir beim Studiren der Litteratur dieses Gegenstandes zeigte, dass in gleicher Richtung vor ca. 7 Jahren von Gruenling begonnene, aber nicht zu Ende geführte Versuche zu gut krystallisirten Verbindungen geführt hatten.

¹⁾ l. c.

²⁾ Monatshefte f. Chem. IV, 176.