

602. Alfred Einhorn und Carl Mettler:
Ueber Dikresotide.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 22. October 1902.)

Auf die Aehnlichkeit, welche in mancher Beziehung zwischen den α -Oxysäuren und den *o*-Phenolcarbonsäuren besteht, hat schon Anschütz¹⁾ aufmerksam gemacht; sie documentirt sich auf's Neue bei der Einwirkung von Phosgen und Pyridin²⁾ auf diese Säuren, wobei beide in dimolekulare cyclische Anhydride übergeführt werden.

Von den *o*-Phenolcarbonsäuren ist bisher nur die Salicylsäure von Pfeiffer und dem Einen von uns³⁾ in dieser Richtung studirt worden; es soll nunmehr gezeigt werden, dass auch die Kresotinsäuren sich analog verhalten.

Im Verlauf unser diesbezüglichen Untersuchung haben wir namentlich bei der Salicylsäure und der *m*-Kresotinsäure constatirt, dass die *o*-Phenolcarbonsäuren auch bei der Einwirkung von Pyridin und Phosphoroxchlorid, gerade so wie mit Phosgen, vorwiegend amorphe Reactionsproducte, daneben aber ebenfalls krystallisirte, dimolekulare, cyclische Anhydride in allerdings sehr geringer Menge liefern.

Experimenteller Theil.

Die Kresotide stellt man am zweckmässigsten in ähnlicher Weise her, wie Pfeiffer und Einhorn zum Disalicylid gelangten. Man leitet bei etwa 0° in die Lösung von 10 g einer der Kresotinsäuren in 10 g Pyridin unter zeitweisem Umschütteln 6.5—7 g Phosgen ein, wobei die Flüssigkeit dunkler wird und Pyridinsalz absetzt, und fällt dann nach einigen Stunden durch Eintragen in Eiswasser die Reactionsproducte aus. Dieselben sind meist schwach gelb gefärbt und bilden im getrockneten Zustande lockere Pulver, die chlorfrei und in Soda unlöslich sind und mit Eisenchlorid keine Farbenreaction geben. Die krystallisationsfähigen Dikresotide kann man denselben durch Extraction mit Lösungsmitteln entziehen. Die zurückbleibenden, amorphen, hochmolekularen Anhydride haben wir ihrer unerquicklichen Eigenschaften wegen nicht näher untersucht.

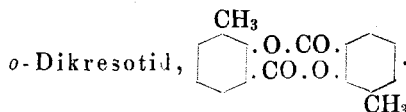
In chemischer Beziehung verhalten sich die Dikresotide, welche wir nur in einer Menge von 10—15 pCt. des Ausgangsmaterials erhielten, wie das Disalicylid; insbesondere sind sie in Soda und in kalter Natronlauge unlöslich und gehen erst beim Erwärmen mit ätzenden Laugen langsam in die zugehörigen Säuren über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 74 [1894].

²⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

³⁾ Diese Berichte 34, 2951 [1901].

Beim Erwärmen mit Anilinbasen liefern sie bei ca. 150—170° die Anilide der Kresotinsäuren und beim Erhitzen mit Phenolen im Einschmelzrohr auf 200° die Kresalole.



Löst man das nach obiger Vorschrift dargestellte Rohproduct in heissem Eisessig auf, so scheidet sich das *o*-Dikresotid beim Erkalten aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform oder Eisessig bildet es winzige, rechteckige Tafeln vom Schmp. 231—231.5°.

0.2017 g Sbst.: 0.5313 g CO₂, 0.0809 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 71.84, » 4.46.

Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Benzollösung bestimmt.

0.3054 g Sbst. in 17.7 g Benzol erhöhten den Sdp. um 0.14°.

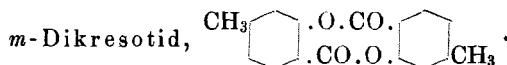
0.257 » » » 15.2 » » » » » 0.16°.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. M 268. Gef. M 321, 275.

o-Kresotinsäureanilid. Erhitzt man 4 Theile *o*-Dikresotid und 3 Theile Anilin einige Stunden auf 170—190°, so erhält man beim Erkalten das Anilid als krystallinische Masse, die sich aus verdünntem Sprit in schönen Nadeln vom Schmp. 127° absetzt.

0.1471 g Sbst.: 8.6 ccm N (17.5°, 715 mm).

C₁₄H₁₃O₂N. Ber. N 6.17. Gef. N 6.36.



Wird die gut getrocknete, rohe Reactionsmasse im Extractionsapparat 6—8 Stunden mit Aether ausgekocht, so geht in diesen allmählich das *m*-Dikresotid über und scheidet sich namentlich beim Erkalten resp. Einengen des Lösungsmittels in Nadeln ab. Die Verbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol bei 207—207.5°.

0.1903 g Sbst.: 0.4991 g CO₂, 0.0753 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 71.53, » 4.40.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Nitrobenzol bestimmt.

0.1418 g Sbst. in 26.1 g Nitrobenzol ergaben eine Depression von 0.15°.

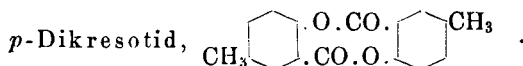
0.2656 » » » 26.1 » » » » » » 0.27°.

0.3286 » » » 26.1 » » » » » » » 0.33°.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. M 268. Gef. M 253.5, 264, 267.

m-Kresotinsäureanilid. Dasselbe wird wie die entsprechende Verbindung der Orthoreihe dargestellt und scheidet sich aus Alkohol oder Benzol in Kryställchen vom Schmp. 193° ab.

0.1576 g Sbst.: 9 ccm N (22°, 722 mm).



Aus der Lösung des Rohproductes in heissem Eisessig erhält man das *p*-Dikresotid beim Erkalten in feinen Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 243° schmelzen.

0.1897 g Sbst.: 0.4989 g CO₂, 0.075 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 71.72, » 4.39.

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktserniedrigung in Nitrobenzol bestimmt.

0.1203 g Sbst. in 20.5 g Nitrobenzol ergaben eine Depression von 0.14°.

0.2038 » » 20.5 » » » » » 0.24°.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. M 268. Gef. M 297, 289.

Erhitzt man das *p*-Dikresotid wie die isomeren Verbindungen mit Anilin, so entsteht das schon von Auwers¹⁾ beschriebene *p*-Kresotinsäureanilid vom Schmp. 159—160°.

Lässt man hingegen 6 Stunden im Einschmelzrohr 3 Theile Phenol auf 4 Theile *p*-Dikresotid bei 210° einwirken, so erhält man ein Reactionsproduct, welches beim Eintragen in Wasser erstarrt und beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den schon von Nencki und Heyden²⁾ beschriebenen *p*-Kresotinsäurephenylester in Nadeln vom Schmp. 92—93° liefert.

Disalicylid (Darstellung mit Phosphoroxychlorid).

Tropft man unter Kühlung mit Eis zu einer Lösung von 5 g Salicylsäure in 80 g Pyridin langsam unter Umschütteln in etwa 40 Minuten 5.6 g Phosphoroxychlorid, so färbt sich die Flüssigkeit roth und scheidet beim nachherigen Eintragen in Eiswasser einen amorphen Niederschlag ab, dessen Menge sich durch Zusatz von Kochsalz noch ein wenig vermehrt. Wird dieses Reactionsproduct abfiltrirt, nach dem Waschen mit verdünnter Soda getrocknet und dann mit heissem Eisessig behandelt, so erhält man eine Lösung, aus der beim Erkalten nach einiger Zeit eine geringe Menge (0.2 g) Disalicylid in weissen Nadeln vom Schmp. 200—201° auskrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2636 [1897].

²⁾ D. R.-P. 46756 [1888].