

Alkohol, in welchem es so gut wie unlöslich ist, als amorphes, dunkelgrünes Pulver erhalten.

0.1660 g Sbst.: 0.3065 g SO_4Ba . — 0.1760 g Sbst.: 0.0191 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{S}_6\text{Fe}$. Ber. Fe 25.57, Fe 7.45.

Gef. » 25.36, » 7.60.

Charakteristische Fällungsreactionen der *p*-Bromphenylcarbithiosäure sind noch folgende: Mit Eisenvitriollösung entsteht dunkelgrüner, mit Silbernitrat dunkelbraunrother, mit Sublimatlösung gelber, mit Nickelsulfat schwarzer, mit Cadmiumsulfat braungelber, mit Manganchlorür brauner, mit Arsenchlorür hellbrauner, mit Chromisulfat schwarzer, mit Zinnchlorür braunrother und mit Kupfersulfatlösung schwarzer Niederschlag.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Jod-Jodkalium-Lösung, so erhält man auch hier einen jodfreien, gelbbraunen Niederschlag des *p*-Bromthiobenzoyldisulfids, der sich bei Zusatz von Salmiak gut absetzt und filtriren lässt. Er löst sich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform und kann aus Letzterem mit Petroläther wieder gefällt werden. Als einziges Krystallisationsmittel erwies sich das Benzylchlorid. Doch gelang es uns bis jetzt noch nicht, die Substanz völlig analysenrein zu erhalten. Nach dem Schmelzpunkt lässt sich die Einheitlichkeit der Verbindung nicht beurtheilen, da sie beim Erhitzen von etwa 150° ab langsam verkohlt.

Ausser den vorstehend beschriebenen haben wir auch verschiedene Alkylcarbithiosäuren gewonnen und beabsichtigen ferner, Olefincarbithiosäuren zu synthetisiren. Wir werden dann zum Studium ihrer Derivate übergehen, da sich gezeigt hat, dass die Carbithiosäuren ausserordentlich reactionsfähig sind.

511. J. Houben und Walter Brassert: Ueber Alkylierung und Arylierung der Anthranilsäure.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1906.)

Versuche, die in einer folgenden Arbeit mitgetheilt werden sollen, haben uns veranlasst, einige Alkyl- und Aryl-Anthranilsäuren darzustellen und hierbei verschiedene Methoden mit einander zu vergleichen.

I. Methylierung der Anthranilsäure.

Willstätter und Kahn¹⁾ geben an, dass sich die Methylanthranilsäure mit fast quantitativer Ausbeute gewinnen lasse, wenn man

¹⁾ Diese Berichte 37, 408 [1904].

eine wässrige Lösung von althranilsaurem Natrium unter Kühlung kurze Zeit mit der berechneten Menge Methylsulfat schüttelte. Dementsprechend wandten wir zunächst diese einfache Methode zur Darstellung der Methylantranilsäure an.

Versuch 1. 10 g Anthranilsäure (von Kahlbäum) wurden in 100 ccm Wasser und 4 g wasserfreier Soda gelöst, mit 9.2 g Methylsulfat kräftig geschüttelt und dabei unter dem Wasserstrahl gekühlt. Es schied sich ein getrocknet 8.2 g wiegender Niederschlag vom Schmp. 166–170° aus, entsprechend 74.4 pCt. der theoretischen Ausbeute (11.02 g). Umkrystallisiren aus Alkohol lieferte 5.6 g reine Methylantranilsäure vom Schmp. 179°.

Versuch 2. 20 g Anthranilsäure wurden mittels 7.7 g Soda (ber. Menge) in wenig Wasser gelöst und mit 20.2 g Methylsulfat (ber. 18.4 g) unter Kühlung geschüttelt, schliesslich mit etwas Wasser eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Ausbeute an fast weisser Methylantranilsäure 14.1 g vom Schmp. 175°.

Versuch 3. 20 g Säure, 18.4 g Methylsulfat, 7.7 g Soda, wenig Wasser. Das Kochen am Rückflusskühler unterblieb, sonst wurde wie in Versuch 2 gearbeitet. Ausbeute 14.1 g von etwas niedrigerem Schmelzpunkt, nämlich 169°.

Versuch 4. 10 g Säure, 3 g Natronlauge (ber. 2.9 g), 60 ccm Wasser, 9.2 g säurefreies Methylsulfat. Als nach halbstündigem Schütteln kein Niederschlag mehr ausfiel, wurde auf dem Wasserbade 30 Minuten erwärmt, dann 24 Stunden stehen gelassen, abfiltrirt und getrocknet. Ausbeute 8.2 g vom Schmp. 166–169°, nach dem Umkrystallisiren 5.5 g rein weisse Säure vom Schmp. 179°.

Es gelang uns also nicht, die Methylantranilsäure nach Willstätter und Kahn quantitativ zu gewinnen. Wir erhielten vielmehr nicht mehr als ca. 75 pCt. Ausbeute und griffen daher auf eine Methode zurück, die der Eine von uns bereits im Winter 1900 (H.), veranlasst durch die Mittheilung von Ullmann und Wenner¹⁾, zur Darstellung der Methylantranilsäure angewandt hat:

Versuch 5. Methylierung in eisessigsaurer Lösung. 10 g Anthranilsäure wurden mit 50 ccm Eisessig bis zur Lösung erwärmt, sodann 9.2 g Methylsulfat zugegeben und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach 24 Stunden hatte sich eine Krystallkruste abgeschieden. Auf Zusatz absoluten Aethers schied sich noch weitere Substanz aus. Dieselbe wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen, in Wasser gelöst und mit Natriumacetat versetzt. Die ausfallende Substanz sieht gelblich und nicht so rein aus wie die in den ersten Versuchen erhaltene, zeigt aber dennoch getrocknet den Schmp. 176°, ist also reine Methylantranilsäure. Ausbeute 7 g.

Bei dieser Methode lässt sich die Ausbeute durch Anwendung eines geringen Ueberschusses von Methylsulfat noch etwas verbessern, wird indessen manchmal auch durch Esterbildung beeinträchtigt.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2476 [1900].

Ebenso muss bei der Methode von Willstätter und Kahn ein Ueberschuss vermieden werden, da sich sonst Methylantranilsäuremethylester zu bilden beginnt. Letzterer entsteht in deutlich nachweisbarer Menge, wenn man anthranilsaures Natrium in wässriger Lösung mit der molekularen Menge Methylsulfat längere Zeit kocht:

Versuch 6. 10 g Anthranilsäure, 4 g calcinirte Soda, 50 ccm Wasser und 9.2 g Methylsulfat wurden am Rückflusskühler gekocht, bis sich der zuerst ausfallende Niederschlag von Methylantranilsäure zum grössten Theil wieder gelöst hatte; dann wurden abermals 50 ccm Wasser zugesetzt und im ganzen $7\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Es hatte sich dann alle feste Substanz gelöst, an Stelle derselben dagegen ein röthliches Oel in geringer Menge ausgeschieden. Beim Abkühlen fielen 1.1 g prismatische Scheite von gelblicher Farbe aus, die sich nach dem Schmp. $176-178^{\circ}$ als Methylantranilsäure erwiesen. Aus dem Filtrat wurde durch Uebersättigen mit Sodalösung ein intensiv nach Methylantranilsäuremethylester riechendes Oel von 2.1 g Gewicht gewonnen, das nach dem Verseifen Methylantranilsäure vom Schmp. 179° lieferte. Durch kürzeres Kochen kann man die Ausbeute an Methylantranilsäuremethylester noch erhöhen, wie der folgende Versuch zeigt.

Versuch 7. 10 g Säure, 3.8 g Soda, 100 ccm Wasser, 9.2 g Methylsulfat, drei Stunden gekocht (am Rückflusskühler), lieferten 4 g rohen Methylantranilsäuremethylester und 1.5 g Methylantranilsäure.

Nach diesen Resultaten kann man also in einer Operation von der Anthranilsäure zum Methylantranilsäuremethylester gelangen. Die Esterbildung erfolgt unter Umwandlung der zuerst aus dem Methylsulfat entstandenen Methylschwefelsäure in Schwefelsäure und giebt ein weiteres Beispiel für die von Graebe¹⁾ beobachtete Thatsache, dass beide Methyle des Methylsulfats methylierend wirken können.

Methylierung der Anthranilsäure nach der Methode von H. Meyer²⁾.

Während durch Kochen von Anthranilsäure mit Jodmethyl und Kalilauge nur wenig Methylantranilsäure, neben Dimethylantranilsäure und Anthranilsäureester, entsteht, lässt sich bei Vermeidung eines Ueberschusses von Alkali die Methylantranilsäure, wie auch andere Alkylantranilsäuren aus den entsprechenden Jodalkylen in guter Ausbeute darstellen, wie H. Meyer gefunden hat.

Versuch 8. 10 g Anthranilsäure wurden, in 4 g Soda und 50 ccm Wasser gelöst, mit 12.6 g Jodmethyl, d. i. 6 Fünfteln der berechneten Menge, am Rückflusskühler gekocht. Nach 4 Stunden wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltrirt und im Exsiccator getrocknet. Er wog dann 8 g und schmolz bei $166-168^{\circ}$, bestand also aus Methylantranilsäure (geringe Mengen Anthranilsäure erniedrigen den Schmelzpunkt weit mehr).

¹⁾ Ann. d. Chem. **340**, 294.

²⁾ Wiener Monatshefte **21**, 929 [1900].

Nach den erhaltenen Resultaten kann man also sagen, dass die Methylierung der Anthranilsäure nach Willstätter und Kahn, die Methylierung in Eisessig und die nach H. Meyer mit Jodmethyl annähernd gleiche Resultate geben, dass bezüglich der Billigkeit die zweite der dritten und die erste der zweiten vorzuziehen, die erste an Eleganz, Einfachheit und Schnelligkeit die beiden anderen übertrifft, aber keine der drei Methoden quantitativ verläuft.

Es wurde nun noch eine Methode versucht, die ausserordentlich einfach ist und bei verschiedenen Methylierungen mit Erfolg angewandt werden konnte. Sie dürfte sich vor allem bei solchen Substanzen empfehlen, die gegen Alkalien empfindlich sind und besteht darin, dass man die zu methylierende Substanz mit der berechneten Menge Methylsulfat in wässriger Suspension erwärmt. Bei der Anthranilsäure zeigte es sich allerdings, dass hier die anderen Methoden bei weitem vorzuziehen sind. Bei der *m*- und *p*-Amidobenzoesäure dagegen lässt sie sich, wie noch gezeigt werden soll, gut anwenden.

Versuch 9. 10 g Anthranilsäure wurden mit 50 ccm Wasser und 9.2 g Methylsulfat am Rückflusskühler erwärmt. Noch vor dem Sieden tritt klare Lösung ein. Es wurde noch 20 Minuten gekocht und abgekühlt. Durch vorsichtigen Zusatz von 4 g gelöster Soda liessen sich 4.7 g rein weisse Substanz ausfällen, die, aus Alkohol umkrystallisirt, 3.3 g Methylanthranilsäure vom Schmp. 176—178° ergab. Weiterer Zusatz von Soda bewirkte die Ausscheidung eines Oels, das durch Ausschüttelung mit Aether etc. im Gewicht von 1 g erhalten wurde und als ein Gemisch von viel Methylantranilsäuremethylester mit wenig Anthranilsäureester erkannt werden konnte, wie schon der Geruch lehrte.

Versuch 10. Es wurden dieselben Mengen wie in Versuch 9 angewandt, jedoch nach eingetretener Lösung nicht weiter erhitzt, vielmehr 12 Stunden stehen gelassen. Alsdann hatten sich 2.1 g reine, allerdings etwas gelbliche Methylanthranilsäure vom Schmp. 179° abgeschieden. Aus dem Filtrat konnten durch Soda und Natriumacetat noch 3.9 g rein weisse Säure abgeschieden werden, die ein Gemisch von Anthranil- und Methylanthranil-Säure war und, von 120° ab sinternd, bei 139° geschmolzen war. Ausserdem wurde nicht ganz ein Gramm Ester gewonnen, der ein Gemenge von Anthranilsäure- und Methylanthranilsäure-Methylester vorstellte.

Es gelingt also mit dieser Methode immerhin, ca. 30 pCt. der Anthranilsäure als Methylderivat zu gewinnen.

Aethylierung der Anthranilsäure.

Die Aethylierung lässt sich mit Jodäthyl nach der Methode von H. Meyer gut vollziehen. Es wurden so aus 10 g Anthranilsäure 6.5 g umkrystallisirte reine Aethylanthranilsäure vom Schmp. 153° in langen, weissen Nadeln gewonnen. Auch mittels des Aethylsulfats kommt man zum Ziel, doch reagiert dieses einerseits viel langsamer

als Methylsulfat auf Natriumanthranilat, andererseits ist es bei weitem theurer als dieses. Es war daher die von uns gemachte Beobachtung, dass sich das billige Bromäthyl an Stelle des Jodäthyls bei der Meyer'schen Methode mit guten Resultaten verwenden lässt, ein Fortschritt, zumal bei Darstellung grösserer Mengen des Aethylderivats. Homologe Bromide verhalten sich anscheinend analog.

20 g Anthranilsäure, in 100 ccm Wasser mittels 10 g Kaliumcarbonat gelöst, wurden mit 120 pCt. der berechneten Menge Bromäthyl, mit 19.1 g, 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann von der ausgeschiedenen, weissgrauen Aethylanthranilsäure abfiltrirt und das Filtrat abermals mit 3.2 g Bromäthyl bis zur erneuten Abscheidung geringer Mengen Aethylanthranilsäure gekocht. So wurden im ganzen 13.4 g Aethylanthranilsäure vom Schmp. 151° gewonnen, entsprechend ca. 56 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute.

Benzyl-anthranilsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, lässt sich, wie wir fanden, leicht durch Kochen von anthranilsaurem Alkali mit Benzylchlorid gewinnen, während aliphatische Alkylchloride nicht in gleicher Weise sich umsetzen, wie besonders von uns angestellte Versuche, z. B. beim Isobutylchlorid, ergaben.

Benzylanthranilsäure ist zuerst von Claus und Glyckherr¹⁾ durch Oxydation von Chinolinbenzylchlorid mit Kaliumpermanganat erhalten worden. Dann stellte B. Pawlewski²⁾ sie durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Benzylchlorid in Toluollösung her, ohne die Ausbeute anzugeben.

20 g Anthranilsäure, gelöst in 300 ccm Wasser und 10 g Kaliumcarbonat, wurden mit der berechneten Menge Benzylchlorid am Rückflusskühler bis zum Verschwinden des Chlorids gekocht. Es hatte sich dann viel hellbraune Substanz abgeschieden, die abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit 20 pCt. der berechneten Menge Benzylchlorid abermals gekocht und so noch etwas Benzylanthranilsäure gewonnen, die vereinigten Mengen aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt und so 16.9 g schwach grünlich gefärbter Säure vom Schmp. 167° erhalten, entsprechend ca. 50 pCt. der theoretischen Ausbeute. Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 173°. Pawlewski giebt ihn zu 174—176° an.

p-Nitrobenzyl-anthranilsäure, $\{NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, ist ebenfalls schon von Pawlewski durch Erwärmen von Anthranilsäure mit *p*-Nitrobenzylchlorid in Toluol erhalten worden. Angabe der Ausbeute fehlt. Wir verfahren wie folgt:

5 g Anthranilsäure, 2.5 g Kaliumcarbonat, 50 ccm Wasser und die berechnete Menge *p*-Nitrobenzylchlorid, nämlich 6.3 g, wurden 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, sodann von der entstandenen rothgelben Substanz

¹⁾ Diese Berichte 16, 1235 [1883].

²⁾ Diese Berichte 37, 593 [1904].

abfiltrirt, das Reactionsproduct in Aceton gelöst und mit Petroläther als gelber krystallinischer Niederschlag gefällt. Ausbeute 6.2 g vom Schmp. 204^o, entsprechend ca. 62 pCt. der theoretischen. Pawlewski giebt den Schmp. 208—210^o an. Durch Umkrystallisiren aus Aceton erhielten wir die Substanz analysenrein vom Schmp. 214^o.

0.1619 g Sbst.: 0.3663 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.1517 g Sbst.: 13.4 ccm N (18.5^o, 758 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₂. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » 61.70, » 4.57, » 10.15.

Phenyl-anthranilsäure

lässt sich durch Kochen von anthranilsaurem Kalium mit Brombenzol sowohl mit wie ohne Zusatz von Naturkupfer nicht gewinnen, wohl aber, wenn man 8 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit etwas Naturkupfer auf 160^o erhitzt. Wir haben diese Methode schon vor dem Bekanntwerden der Mittheilung von I. Goldberg¹⁾ mit positiven Resultaten benutzt, weshalb wir dieselben hier mittheilen. Die Ausbeute lässt allerdings gegenüber dem Goldberg'schen Verfahren zu wünschen übrig.

Angewandt wurden 10 g Anthranilsäure, 1 g Naturkupfer, 12 g Brombenzol, 3.8 g Natriumcarbonat, 40 ccm Wasser. Nach dem Erhitzen zeigte das Rohr blättrig-krystallinische Ausscheidung und starken Druck. Es wurde mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und der Rückstand der Aetherlösung in Alkohol mit Thierkohle gekocht. So gelang es, ca. 5 g Phenylanthranilsäure vom Schmp. 183—184^o als schwach gelbliche, derbe, kleine Prismen zu gewinnen.

An Stelle des Kupfers kann auch Quecksilber angewandt werden. Die Ausbeute ist aber dann äusserst gering.

5 g Anthranilsäure, 2 g Soda, 1 g Quecksilber, 6.5 g Brombenzol mit 20 ccm Wasser im Rohr eingeschmolzen (zuerst wurde bei jedem Versuch die sich entwickelnde Kohlensäure durch Erwärmen möglichst ausgetrieben) und 8 Stunden auf 160^o erhitzt, lieferten noch nicht ein Gramm mit Thierkohle gereinigter Phenylanthranilsäure. Bei diesem Versuch wurde sie in feinen silbergrauen Fäden vom Schmp. 186^o gewonnen.

Dass, wenn auch in sehr kleiner Menge, Phenylanthranilsäure auch aus Chlorbenzol zu gewinnen ist, zeigt der folgende Versuch:

5 g Anthranilsäure, 2 g Soda, 0.5 g Naturkupfer und 4.1 g Chlorbenzol wurden mit 15 ccm Wasser bis zum Entweichen der Kohlensäure erwärmt und im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf 160^o erhitzt. Das äusserlich unverändert aussehende Gemisch entwickelte beim Oeffnen des Rohrs keinen Druck. Es wurde durch Ausäthern von Chlorbenzol befreit. Nach Verjagen des in der wässrigen Schicht verbliebenen Aethers durch Erwärmen wurde mit Salzsäure angesäuert. Alle Anthranilsäure ging in Lösung, während Phenylanthranilsäure zurückblieb. Sie wurde aus Alkohol und Wasser um-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1691 [1906]. Vergl. Anmeldung G. 20978.

krystallisirt und so in feinen, gelben Nadelchen vom Schmp. 184° gewonnen, allerdings nur zu etwa 0.3 g.

α -Naphtyl-anthranilsäure ist erst kürzlich in einer Patentschrift bekannt geworden¹⁾. Nach dieser Angabe entsteht sie aus *o*-Chlorbenzoësäure und Naphtylamin. Wir gewannen sie aus Anthranilsäure:

10 g Anthranilsäure, 4 g Soda, 1 g Naturkupfer, 16 g α -Naphtylbromid und 20 ccm Wasser wurden nach dem Verjagen der frei werdenden Kohlen-säure 8 Stunden im Rohr auf 145° erhitzt. Das Rohr zeigte dann nach dem Erkalten blättrig-krystallinische Abscheidung und ziemlichen Druck. Durch Ausäthern und Fällern mit Salzsäure wurden ca. 4 g Naphtylanthranilsäure gewonnen, die aus Alkohol als silberglänzende, schwach graue Blättchen herauskamen. Der Schmelzpunkt lag bei 204—206°.

0.1178 g Sbst.: 0.3334 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

C₁₇H₁₃O₂N. Ber. C 77.53, H 4.98.

Gef. » 77.29, » 5.49.

In Folge der Veröffentlichung von I. Goldberg haben wir die Versuche der Darstellung von Arylanthranilsäuren mittels Kupfers oder von Kupfersalzen nicht weiter verfolgt. Es ist kaum zweifelhaft, dass man bei Arbeiten mit ähnlichen Lösungsmitteln wie Nitrobenzol und Amylalkohol statt mit wässriger Lösung im Druckrohr bessere Resultate erzielen kann.

Allyl-anthranilsäure.

Da das Chloratom in ungesättigten Verbindungen zumal bei grosser Nachbarschaft der Aethylenbindung, bedeutend reactionsfähiger ist als in gesättigten, versuchten wir, ob sich nicht die H. Meyer'sche Reaction der Darstellung von Alkylanthranilsäuren auch mittels der Alkylchloride ausführen lasse, wofern dieselben ungesättigt seien. Von den Gesättigten reagiren, wie unsere Versuche schon jetzt erkennen lassen, nur Jodide und Bromide. In der That zeigte es sich, dass z. B. das Allylchlorid im Gegensatz zum Propyl- und Isobutylchlorid etc. leicht reagirt:

5 g Anthranilsäure, 2.5 g Kaliumcarbonat, 40 g Wasser und die molekulare Menge Allylchlorid wurden bis zum Verschwinden des letzteren am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich reichlich Krystallmengen ab, daneben ölige Klumpen. Sie wurden vom Wässrigen getrennt, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Die zuerst entstehende Trübung verwandelte sich bald in einen Brei hellbrauner, blättriger Krystalle. Durch mehrmalige Wiederholung dieser, die Ausbeute allerdings sehr beeinträchtigenden Operation wurde 0.6 g Allylanthranilsäure vom Schmp. 115° erhalten.

¹⁾ Kl. 12 q, Nr. 145189. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning. Chem. Centralbl. 1903, II, 1097.

0.1505 g Subst.: 9.8 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N$. Ber. N 7.91. Gef. N 7.36.

Während die Allylanthranilsäure bis jetzt noch nicht beschrieben wurde, existirt eine isomere Säure, die Propylidenanthranilsäure, die von Niementowski und Orzechowski¹⁾ aus Anthranilsäure und Propionaldehyd dargestellt wurde. Dieselbe ergab merkwürdiger Weise bei der Stickstoffbestimmung die gleiche Differenz wie unsere Säure, 7.34 pCt. Stickstoff statt 7.91. Worauf dies zurückzuführen ist, bleibt noch aufzuklären.

512. L. Spiegel, N. Munblit und H. Kaufmann:
Ueber Aether der Aminokresole und deren Derivate.

(Eingegangen am 4. August 1906.)

Vor einigen Jahren haben Spiegel und Sabbath²⁾ bei Aethern des *p*-Aminophenols den ausschlaggebenden Einfluss der Aethylgruppe in physiologischer Beziehung gezeigt, insofern als von einer ganzen Reihe von Aethern des *p*-Oxyphenylcarbamids nur der Aethyläther (Dulcin) ausgesprochen süßen Geschmack aufwies. Im Verfolg dieser Studie tauchten zwei Fragen auf: 1. Sind Kernhomologe des Dulcins diesem gleichwerthig? 2. Lässt sich eine durch die Kernsubstitution etwa eingetretene Verschiebung durch Aenderung des ätherificirenden Alkyls ausgleichen? Beide Fragen müssen nach den vorliegenden Resultaten verneinend beantwortet werden. Die Beschäftigung mit ihnen gab Gelegenheit, das bisher sehr dürftige Material über Nitro- und Amino-Kresoläther und Derivate dieser zu erweitern.

Von den Ausgangsmaterialien wurden das 3- und 5-Nitro-2-kresol nach dem Verfahren von Hofmann und v. Miller³⁾ dargestellt; die Reinigung des 3-Nitro-2-kresols erforderte wiederholtes Destilliren mit Wasserdampf zur Befreiung von dem trotz der niedrigen Nitrirungstemperatur (—15°) gleichzeitig entstandenen Dinitrokresol. Es zeigte schliesslich, aus Benzin umkrystallisirt, den richtigen Schmp. 69.5°. Behufs Darstellung der Aether wurde es in das Kaliumsalz verwandelt, das aus heisser, concentrirter Lösung sich beim Erkalten in schön scharlachrothen Krystallen abschied.

Die Reinigung des 5-Nitro-2-kresols erfolgte nach den Angaben von Hirsch⁴⁾. Das erhaltene Product zeigte, je nachdem es aus

¹⁾ Diese Berichte 28, 2813 [1895].

²⁾ L. Spiegel und S. Sabbath, diese Berichte 34, 1938 [1901].

³⁾ A. W. Hofmann und W. v. Miller, diese Berichte 14, 568 [1881].

⁴⁾ R. Hirsch, diese Berichte 18, 1512 [1885].