

Über das Verhalten der Kalksalze einiger aromatischer Äthersäuren bei der trockenen Destillation

von

stud. phil. **Eduard Hübner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1894.)

Im weiteren Verfolge einer älteren Beobachtung von Goldschmiedt und Herzig,¹ wonach bei der trockenen Destillation des anissäuren Kalkes als Hauptreactionsproduct im Destillate Anissäuremethylester, neben Anisol und Phenol, gefunden wurde, sind auf Veranlassung Goldschmiedt's die Kalksalze mehrerer aromatischer Äthersäuren in der gleichen Richtung untersucht worden.

H. Meyer² destillirte das Kalksalz der Dimethyl- α -Resorcyssäure; er beobachtete die Bildung von Dimethylresorcin, konnte jedoch den, dem Anissäuremethylester entsprechenden, Methylester der Dimethyl- α -Resorcyssäure nicht nachweisen.

W. Heinisch³ untersuchte das Kalksalz der Veratrum-säure und der Diäthylprotocatechusäure und constatirte, dass in beiden Fällen als Hauptproduct der Ester der entsprechenden Äthersäure (Veratrum-säuremethyl-, respective Diäthylprotocatechusäureäthylester) entstanden war.

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 126.

² Ebenda, 8, 435.

³ Ebenda, 14, 455 und 15, 235.

Ebenso wies H. Arnstein¹ die Bildung von Trimethylgallussäuremethylester bei der Destillation von trimethylgallussaurem Kalk nach.

Fasst man diese, bisher in Bezug auf die in Rede stehende Reaction studirten Säuren, mit Berücksichtigung der relativen Stellung der Alkyloxy- zur Carboxylgruppe ins Auge, so ergibt sich, dass in allen jenen Fällen, in welchen eine Alkyloxygruppe in der para-Beziehung zum Carboxyl steht (Anissäure, Veratrum-säure, Diäthylprotocatechusäure, Trimethylgallussäure), Esterbildung erfolgte, während in dem Einen Falle, in welchem diese Gruppen in Metastellung zu einander waren (Dimethyl- α -Resorcyssäure), dieselbe nicht beobachtet werden konnte. Obwohl es selbstverständlich nicht gestattet war, auf Grund einzelner Thatsachen einen gesetzmässigen Einfluss der relativen Stellung der an der Reaction betheiligten Seitenketten erkennen zu wollen, so ergab sich doch daraus die Nothwendigkeit, das Beobachtungsmateriale zu vermehren, um einen immerhin nicht ganz unwahrscheinlichen Zusammenhang zu ermitteln, oder dessen Nichtbestehen zu constatiren.

Ich habe daher über Aufforderung des Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt zunächst die Reaction an der *m*-Methoxybenzoësäure, da es den Anschein hatte, als ob die Metastellung für die Esterbildung ungünstig sei, dann, da über Äthersäuren in Orthostellung überhaupt noch keine Erfahrungen vorlagen, an der Methylsalicyssäure und β -Kresotinsäure studirt und auch die *o*-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkte 187° in den Kreis der Beobachtung gezogen.

Metamethoxybenzoësäure.

Durch Behandlung von *m*-Oxybenzoësäure mit Jodmethyl und Kalihydrat wurde in üblicher Weise der *m*-Methoxybenzoësäuremethylester erhalten. Derselbe ist unzersetzt destillirbar; sein bisher nicht bekannter Siedepunkt liegt bei 236—238°. Durch Verseifung des Esters mit Kalkmilch gelangte ich direct zum Kalksalz der *m*-Methoxybenzoësäure.² Ein kleiner Theil

¹ Monatshefte für Chemie, 15, 295.

² Graebe und Schultze, Lieb. Ann., 142, 352.

des Kalksalzes wurde zersetzt und die ausgeschiedene Säure aus heissem Wasser bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt. Dieser wurde in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Oppenheim und Pfaff¹ bei 106—107° gefunden, während Graebe und Schultze ihn bei 95° angeben.

60 g des bei 140° getrockneten Kalksalzes wurden, wie bei den früheren Untersuchungen, aus einer ter-Meer'schen Retorte im Wasserstoffstrome trocken destillirt. Unter Auftreten von wenig weissen Dämpfen ging ein dickflüssiges, gelbes Öl (18 g) über, welches sich zum Schlusse der Destillation dunkel färbte.

Das Destillat wurde mit verdünnter Kalilauge und Äther geschüttelt, um die neutralen von den sauren Substanzen zu trennen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung trat milchige Trübung ein; die Ausscheidung wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des mit Chlorcalcium getrockneten Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, welches von 178—184° als farbloses, dickflüssiges Öl überging und beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse (6 g) erstarrte, mit allen qualitativen Reactionen des Phenols.

Der ätherische Extract, welcher die neutralen Substanzen enthalten musste, lieferte ein rothgelbes, grün fluorescirendes Öl (etwa 11 g), welches von 150—240° farblos überdestillirte. Der Kölbchenrückstand bestand aus einer sehr geringen Menge dunkler Schmiere. Infolge des beständig steigenden Siedepunktes konnte man das Vorhandensein von zwei Substanzen (Anisol und *m*-Methoxybenzoësäuremethylester) voraussetzen.

Es wurde daher das Destillat (gegen 10 g) mit wässriger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht und der geringe unverseifbare Theil mit Äther extrahirt.

Die alkalische Lösung schied nach dem Ansäuern einen weissen, krystallinischen Niederschlag aus, welcher aus Wasser in farblosen, langen Nadeln (über 5 g) krystallisirte, keine Eisenchloridreaction gab und sich bei 106—107°, dem Schmelzpunkte der *m*-Methoxybenzoësäure, verflüssigte.

¹ B. Ber., 8, 887.

0·1845 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4292 g Kohlen-
säure und 0·0886 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)COOH$ |
|-------------|----------|--------------------------------------|
| C | 63·54 | 63·15 |
| H | 5·34 | 5·26 |

Die Analyse und die Eigenschaften der Substanz beweisen das Vorhandensein von *m*-Methoxybenzoësäure und somit auch, indirect, die Bildung von *m*-Methoxybenzoësäuremethylester, bei der Destillation des Kalksalzes.

Da Goldschmiedt und Herzig beobachtet hatten, dass *m*-oxybenzoësaurer Kalk bei der Destillation sich theilweise zu salicylsaurem Kalk umwandelt, so war es nothwendig zu untersuchen, ob dem hier entstandenen Ester nicht Methylsalicylsäuremethylester beigemischt war. Es wurde daher eine Probe der Säure mit rauchender Salzsäure im Rohre auf 150° erhitzt und das Reactionsproduct mit Äther extrahirt. Die wässerige Lösung des weissen Rückstandes gab keine Eisenchloridreaction.

Aus der ätherischen Lösung des unverseifbaren Antheiles wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ein gelbes Öl gewonnen, welches von 152—154° als farbloses, ätherisch riechendes Öl (über 2 g) destillirte (der Siedepunkt des Anisols liegt bei 154—155°).

Der Destillationsrückstand, ein gänzlich verkohlter, blasiger Kuchen, wurde mit Alkohol ausgekocht, welcher ihm nur wenig braune Schmiere entnahm. Diese zeigte den Phenolgeruch und gab die sonstigen Phenolreactionen. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, filtrirt und das Filtrat mit Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung enthielt eine kleine Menge einer festen, röthlichweissen Substanz, welche den Schmelzpunkt 196° zeigte. Aus Wasser umkrystallisirt, verflüssigte sie sich bei 199° und gab keine Eisenchloridreaction (Metaoxybenzoësäure schmilzt bei 200°). Wegen zu geringer Menge musste von einer Analyse abgesehen werden; die

Bildung zweibasiger Oxysäuren konnte demnach nicht festgestellt werden.

Methylsalicylsäure.

Der Versuch, zum Methylsalicylsäuremethylester durch Erhitzen von Salicylsäure mit Jodmethyl und Kalihydrat zu gelangen, führte nicht zum Ziele; der auf diesem Wege entstehende Ester lieferte bei der Verseifung beinahe reine Salicylsäure. Es wurde demnach auch von mir die Erfahrung gemacht, welche inzwischen Herzig¹ mit Berufung auf eine ältere Beobachtung Fölsing's² in Erinnerung gebracht hat. Ich habe infolge dessen den Methylsalicylsäuremethylester nach dem Graebe'schen Verfahren aus Gaultheriaöl dargestellt, und diesen Ester direct mit Kalkmilch verseift, wodurch, ebenfalls nach Graebe, die nicht methylierte Salicylsäure als basisches Salz abgeschieden werden konnte, während methylsalicylsaurer Kalk in Lösung blieb und durch Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit gewonnen wurde.

36 g bei 140° entwässertes Kalksalz wurden unter den gewöhnlichen Bedingungen der Destillation unterzogen. Unter Auftreten schwer condensirbarer weisser Dämpfe destillirte ein klares, farbloses Öl (15 g) über, welches sich späterhin gelb färbte. Es machte sich ein intensiver Geruch nach Phenol bemerkbar, und das Kühlrohr zeigte nach dem Erkalten eine grosse Menge prachtvoller, weisser Krystallnadeln.

In dem Destillat wurden, wie in dem früheren Falle, durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge und Äther, die neutralen von den sauren Substanzen getrennt. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wurde filtrirt, der Äther abgedampft und das zurückbleibende gelbe Öl (etwa 10 g) destillirt. Dabei stieg das Thermometer continuirlich von 150—230°, wodurch auf das Vorhandensein des hochsiedenden Methylsalicylsäuremethylesters geschlossen werden konnte. Es wurde daher das Öl durch 2 Stunden mit alkoholischem Kalihydrat am Rückflusskühler gekocht, dann mit viel Wasser versetzt,

¹ B. Berichte, 27, 2119.

² Ebenda, 17, 486.

das abgeschiedene fast farblose Öl mit Äther aufgenommen und getrocknet.

Aus der alkalischen Lösung fiel nach dem Ansäuern eine weisse Krystallmasse (gegen 6 g), welche aus heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt der Methylsalicylsäure (98°) zeigte und in welcher durch Eisenchlorid die Abwesenheit von Salicylsäure nachgewiesen werden konnte.

0·1622 g Substanz gaben 0·3732 g Kohlensäure und 0·0776 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)COOH$ |
|-------------|----------|--------------------------------------|
| C | 62·76 | 63·15 |
| H | 5·31 | 5·26 |

Mithin ist auch durch die Analyse das Vorhandensein von Methylsalicylsäure und indirect die Bildung von Methylsalicylsäuremethylester bei der Destillation des Kalksalzes erwiesen.

Die ätherische Lösung des nicht Verseifbaren ergab etwa 3 g eines schwach gelbgefärbten, nach Anisol riechenden Öles, welches von 152—155° (Anisol 154—155°) farblos überging.

Es blieb nun noch jener Theil des Destillates zu untersuchen übrig, welcher durch Kalilauge gebunden worden war. Auf Zusatz von Salzsäure trübte sich die Flüssigkeit milchig und ihr ätherischer Extract liess ein gelblich gefärbtes Öl (gegen 5 g) zurück, das bei 179—180° farblos überging. Das Destillat erstarrte zu schönen, weissen Krystallnadeln, welche in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaction gaben und die sonstigen Eigenschaften des Phenols aufwiesen. Im Kölbchen blieb eine geringe Menge dunkelbraunes, schmieriges Öl zurück, welches nicht weiter berücksichtigt wurde.

Der Rückstand in der ter-Meer'schen Retorte, ein schwarzer, blasiger, stellenweise grau gefärbter Kuchen (16 g) wurde mit Alkohol ausgekocht, welcher ihm nur etwas schwarze Schmiere entnahm. Der kohlige Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, vom ungelösten Gyps filtrirt

und das saure Filtrat erschöpfend mit Äther extrahirt. Aus dem ätherischen Auszug gewann man eine weisse, krystallinische Masse, welche aus Wasser in schönen Nadeln krystallisirte. An ihrem Schmelzpunkt 152° , und durch die Eisenchlorid-reaction wurde sie als Salicylsäure erkannt.

Aus dem Vergleiche der Resultate der Destillationen von *m*-methoxybenzoësaurem und methylsalicylsaurem Kalk mit jenen, welche seinerzeit die Anissäure geliefert hatte, lässt sich demnach der Schluss ziehen, dass die Stellung der Methoxyl-zur Carboxylgruppe keinerlei Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt. Die Bildung von Äthersäureestern erfolgt bei den drei isomeren Säuren in gleicher Weise und in ungefähr gleichen Quantitäten.

Die Ursache, wesshalb H. Meyer seinerzeit Esterbildung bei der Destillation von dimethyl- α -resorcylsaurem Kalk nicht beobachtet hat, kann also nicht der Metastellung der Seitenketten in dieser Säure zugeschrieben werden.

β -Kresotinsäure (*o*-Homosalicylsäure).

Von dieser Säure ist Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt von der Firma Dr. v. Heyden's Nachfolger eine grössere Quantität in liberaler Weise zur Verfügung gestellt worden, wofür auch hier der Dank ausgesprochen sei. Die Säure hatte den von Schall¹ beobachteten Schmelzpunkt $163\text{--}164^{\circ}$. Es kommt ihr bekanntlich die nachstehende Constitution ($\text{COOH}:\text{OH}:\text{CH}_3 = 1:2:3$) zu.

Kalksalz. Es wurde durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlen-saurem Kalk dargestellt; das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt nach dem Einengen in schönen Nadeln.

0.2960 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.0490 g Calciumoxyd.

¹ B. Berichte 2, 821 und 111e, Journ. f. p. Ch. 14, 456.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $[C_6H_3(OH)CH_3CO_2]_2Ca$ |
|--------------|----------|---|
| Ca | 11·82 | 11·69 |

Aus den Wasserbestimmungen geht hervor, dass das Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser krystallisirt.

- I. 0·4705 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0473 g.
 II. 0·4546 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0455 g.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $[C_6H_3(OH)CH_3CO_2]_2Ca+2H_2O$ |
|----------------------------|----------|-------|---|
| | I. | II. | |
| H ₂ O | 10·05 | 10·00 | 9·52 |

Das Baryumsalz wurde auf gleiche Weise wie das Kalksalz dargestellt und ist in Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisirt in büschelförmig aneinandergelagerten Nadeln.

0·3132 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1662 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $[C_6H_3(OH)CH_3CO_2]_2Ba$ |
|--------------|----------|---|
| Ba | 31·19 | 31·20 |

Den Wasserbestimmungen zufolge enthält das Salz drei Moleküle Krystallwasser.

- I. 0·6005 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° an Gewicht 0·0631 g.
 II. 0·6921 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° an Gewicht 0·0746 g.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|----------------------------|----------|-------|------------------------------------|
| | I. | II. | $[C_6H_3(OH)CH_3CO_2]_2Ba + 3H_2O$ |
| H ₂ O | 10·50 | 10·78 | 10·95 |

Der Methylester wurde durch 15stündiges Erhitzen der methylalkoholischen Säurelösung mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Das ölige Reactionsproduct wurde dann mit Wasserdämpfen destillirt und der ätherische Auszug des farblosen Destillates durch Schütteln mit verdünnter Natriumcarbonatlösung von beigemengter Kresotinsäure befreit. Der Ester siedet bei 232—233° unzersetzt. Die Ausbeute war quantitativ.

0·1839 g Substanz gaben 0·4356 g Kohlensäure und 0·0987 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für |
|-------------|----------|-------------------------|
| | | $C_6H_3(OH)CH_3COOCH_3$ |
| C | 64·60 | 65·06 |
| H | 5·96 | 6·02 |

Der Äthylester wurde analog dem Methylester dargestellt; er ist ebenfalls flüssig, hat einen angenehm ätherischen Geruch und siedet bei 242—243° unzersetzt.

0·1779 g Substanz gaben 0·4319 g Kohlensäure und 0·1055 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für |
|-------------|----------|---------------------------|
| | | $C_6H_3(OH)CH_3COOC_2H_5$ |
| C | 66·22 | 66·66 |
| H | 6·58 | 6·66 |

Zur Erlangung des *o*-Kresotinmethyläthersäuremethylesters wurde die Kresotinsäure mit Jodmethyl und Kalihydrat im Rohre erhitzt. Der Versuch führte jedoch zu

keinem befriedigenden Resultate, da beim Verseifen des so erhaltenen Esters fast reine Kresotinsäure zurückgewonnen wurde. Der Kresotinsäuremethylester hingegen zeigte sich nach fünfstündigem Erhitzen mit Kalihydrat und Jodmethyl unter Druck bei 120—130° viel reactionsfähiger, indem etwa 30% des angewandten Methylesters an Methylkresotinsäuremethylester (*o*-Kresotinmethyläthersäuremethylester) gewonnen wurden. Trotz wiederholtem Schütteln mit verdünnter Kalilauge konnte derselbe aber nie frei von Kresotinsäurereaction erhalten werden. Damit wird die Erfahrung von Schall¹ bestätigt, welcher diesen Ester durch Überführung der Kresotinsäure in das secundäre Natriumsalz und nachherige Behandlung mit Jodmethyl und Kalihydrat im Rohr bei 150° als braungefärbtes Öl, jedoch auch dann nie frei von Orthohomosalicylsäuremethylester erhalten konnte.² Das Rohproduct wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und der ätherische Auszug des farblosen Destillates mit Chlorcalcium getrocknet.

Der Siedepunkt der Substanz lag bei 241—242°; eine Analyse ergab jedoch einen um 3% zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Nochmaliges Behandeln mit Kalihydrat und Jodmethyl im Rohr bei 120—130° führte auch nicht zu einem vollständig ätherificirten Producte. Ich versuchte daher reine *o*-Kresotinmethyläthersäure dadurch zu gewinnen, dass ich den Ester verseifte und die aus dem Kalisalze abgeschiedene Säure durch fractionirte Fällung und Krystallisation aus verdünntem Alkohol reinigte. Auch dieses Verfahren führte nicht zum Ziele. Das Präparat verflüssigte sich bei 81° und zeigte starke Eisenchloridreaction. Zwei Methoxylbestimmungen nach Zeisel bewiesen, dass der Gehalt an *o*-Kresotinmethyläthersäure nur etwa 95% betrug.

I. 0·2279 g Substanz gaben 0·2997 g Jodsilber.

II. 0·2662 g Substanz gaben 0·3504 g Jodsilber.

¹ B. Berichte 12, 821.

² Es scheint somit auch in diesem Falle die Orthostellung der Hydroxylgruppe zum Carboxyl auf die Ätherification hindernd zu wirken. Vergl. Herzig B. Berichte 37, 2119 und Kostanec ki ebendasselbst, 26, 71.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOH$ |
|-----------------|----------|-------|--|--|
| | I | II | | 18·67 |
| OCH_3 | 17·35 | 17·37 | | |

Eine nochmalige fractionirte Fällung und Krystallisation aus gesättigter wässriger Lösung hatte keine Besserung zur Folge. Beinahe ganz rein, aber unter grossen Verlusten, gelang es mir, die *o*-Kresotinmethyläthersäure bei der Bereitung des Kalksalzes darzustellen, indem die aus gesättigter Lösung auskrystallisirende Fraction als das Kalksalz der nahezu reinen Äthersäure erkannt wurde.

Die *o*-Kresotinmethyläthersäure wurde durch Zersetzung des in Wasser leicht löslichen Kalksalzes mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther und Abdampfen des letzteren erhalten; sie verflüssigte sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 85° (Schall gibt den Schmelzpunkt 81° an). Mit Eisenchlorid gab eine alkoholische, ziemlich concentrirte Lösung der Säure eine äusserst schwache, gerade noch wahrnehmbare violette Färbung.

0·1677 g Substanz gaben 0·3973 g Kohlensäure und 0·0892 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOH$ |
|-------------|----------|--|--|
| C | 64·61 | | 65·06 |
| H | 5·91 | | 6·02 |

Das Silbersalz wurde durch Überführung der Äthersäure in das Ammoniaksalz und Ausfällen mit Silbernitrat gewonnen; es ist in Wasser ziemlich löslich, im trockenen Zustande lichtbeständig und krystallisirt in schönen Nadeln. Die lufttrockene Substanz gab, bei 100° getrocknet, keinen Gewichtsverlust.

0·2762 g Substanz gaben 0·3967 g Kohlensäure, 0·0825 g Wasser und 0·1107 g Silber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOAg$ |
|--------------|----------|---|
| C | 39·17 | 39·56 |
| H | 3·32 | 3·29 |
| Ag | 40·08 | 39·56 |

Das Baryumsalz wurde durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit kohlensaurem Baryum dargestellt; es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Prismen.

0·2141g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1060g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $[C_6H_3(OCH_3)CH_3CO_2]_2Ba$ |
|--------------|----------|--|
| Ba | 29·11 | 29·34 |

Die Wasserbestimmungen ergaben 3½ Moleküle Krystallwasser.

- I. 0·2424 g Substanz verloren bei 105° getrocknet 0·0283 g an Gewicht.
- II. 0·1504 g Substanz verloren bei 105° getrocknet 0·0173 g an Gewicht.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $[C_6H_3(OCH_3)CH_3CO_2]_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ |
|----------------------------|----------|-------|---|
| | I. | II. | |
| H ₂ O | 11·67 | 11·50 | 11·90 |

12 g bei 105° getrocknetes Kalksalz wurden wie in den früheren Fällen der trockenen Destillation unterworfen. Als Destillat ging anfangs ein gelbgrünes, später hellgelbes, schliesslich dunkel gefärbtes Öl im Gewichte von 7 g über. Die auftretenden weissen Dämpfe liessen sich leicht condensiren;

während des Processes machte sich ein phenolartiger Geruch bemerkbar.

Das Destillat wurde mit verdünnter Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des mit Chlorcalcium getrockneten Äthers blieb ein dunkelrothes, grün fluorescirendes Öl (gegen 4 g) zurück, welches aus einem Kölbchen destillirt wurde; dabei stieg das Thermometer beständig von 180° bis über 200°, so dass das Vorhandensein zweier Substanzen als wahrscheinlich gelten konnte. Die Destillation wurde unterbrochen und das gesammte Destillat mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, dann mit viel Wasser versetzt, wodurch die alkalische, rothgelbe Lösung kleine Öltropfen ausschied, welche mit Äther extrahirt wurden. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdampfen des Äthers nur wenig gelbes Öl, welches mit Eisenchlorid keine Farbenreaction gab (vermuthlich *o*-Kresolmethyläther). Infolge der geringfügigen Menge konnte die Substanz nicht weiter untersucht werden.

Die von dem eben besprochenen Ätherextracte getrennte alkalische Lösung gab beim Ansäuern eine milchige Trübung, welche durch Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen desselben blieb ein gelbes Öl (über 2 g) zurück, welches beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte die Substanz in schönen Nadeln und verflüssigte sich bei 85°, dem Schmelzpunkte der *o*-Kresotinmethyläthersäure; die Säure war mit einer Spur Kresotinsäure verunreinigt, denn sie gab mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung.

0·2130 g Substanz gaben 0·5082 g Kohlensäure und 0·1196 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)CH_2COOH$ |
|-------------|----------|--|
| C | 65·07 | 65·06 |
| H | 6·24 | 6·02 |

Demnach lag *o*-Kresotinmethyläthersäure vor; dadurch war indirect die Bildung von *o*-Kresotinmethyläthersäuremethylester bei der Destillation constatirt.

Von dem Destillate blieb noch jener Theil zu untersuchen übrig, welcher sich in verdünnter Kalilauge gelöst hatte und demnach Säuren und Phenole enthalten konnte.

Beim Ansäuern der Lösung entstand eine milchige Trübung, welche durch Äther extrahirt wurde. Behufs Trennung etwa vorhandener Säuren von den Phenolen wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geschüttelt; die sich gelb färbende alkalische Lösung lieferte nach dem Ansäuern und Extrahiren mit Äther einen geringen dunkelbraunen festen Rückstand, welcher keine Eisenchloridreaction zeigte und sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 78—80° verflüssigte (der Schmelzpunkt der Methylkresotinsäure liegt bei 85°). Es war leider zu wenig Substanz vorhanden, um den Körper näher zu untersuchen.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen und Abdestilliren des Äthers als Rückstand ein tiefgelbes Öl. Die etwa 1 g betragende Menge gestattete selbstverständlich keine genaue Siedepunktsbestimmung. Das Öl ging zwischen 180° bis 189° (*o*-Kresol siedet bei 188°) farblos über; es hatte phenolartigen Geruch, gab eine schwachblaue Eisenchloridreaction und erstarrte über schnell verdunstendem Äther zu einer weissen Krystallmasse. Die zwischen Filtrirpapier gepressten Krystallnadeln verflüssigten sich bei 31–32° (Kekulé¹ gibt den Schmelzpunkt des *o*-Kresols bei 31°5 an). Es kann hienach nicht bezweifelt werden, dass die in Rede stehende Substanz *o*-Kresol war.

Der Destillationsrückstand, ein braunschwarzer, zerbröckelter Kuchen (4 g), wurde zerrieben und mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Verdampfen des letzteren erhielt ich eine geringe Menge brauner Schmiere. Der kohlige Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, filtrirt und das Filtrat mit Äther geschüttelt. Die ätherische gelbe Lösung liess Spuren eines gelbbraunen Öles zurück, welches, über verdunstendem

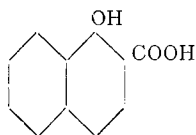
¹ B. Berichte 7, 1006.

Äther abgekühlt, Kryställchen ausschied; die sehr geringe Menge musste unberücksichtigt bleiben.

Es ergeben sich demnach bei der trockenen Destillation des *o*-kresotinmethyläthersauren Kalkes im Wesentlichen dieselben dieser Säure entsprechenden Zersetzungsproducte (*o*-Kresotinmethyläthersäuremethylester, *o*-Kresol und vermuthlich *o*-Kresolmethyläther), welche auch in den früheren Fällen beobachtet wurden.

Oxynaphtoësäure (α -Naphtolcarbonsäure) vom Schmelzpunkte 187°.

Dieser Säure kommt die durch nachstehendes Formelbild ausgedrückte Constitution zu:



Es geht dies mit Sicherheit einerseits aus ihrer Darstellung aus α -Naphtol, anderseits aus dem Umstande hervor, dass sie, wie Kostanecki¹ nach Versuchen Bener's mittheilte, die Fähigkeit besitzt, ein Dinaphtoxanthon zu liefern. Mit Eisenchlorid gibt die wässrige Säurelösung eine rein blaue Färbung, welche auf vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat dunkler wird und unter gleichzeitiger Trübung schliesslich ins Röthliche umschlägt. Nach Schmitt und Burkard² gibt die Säure mit Eisenchlorid eine blaue Färbung mit einem Stich ins Grüne.

Den Methylester erhielt ich nach Schmitt und Burkard durch mehrstündiges Erhitzen der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, langen, blattförmigen, weissen Krystallen, welche sich in Übereinstimmung mit Schmitt und Burkard's Beobachtungen bei 78° verflüssigten. Die Esterification geht sehr schwer von statten; nach fünfständigem Erhitzen auf dem

¹ B. Berichte 25, 1642.

² Ebenda, 20, 2699.

Wasserbade betrug die Ausbeute an Methylester etwa 20% der angewandten Oxynaphtoësäure.

Zur Erlangung des Methoxynaphtoësäuremethylesters wurde der Methylester mit methylalkoholischer Kalilauge und Jodmethyl im Rohr durch 5 Stunden bei 140° erhitzt, dann der Alkohol sammt dem überschüssigen Jodmethyl abdestillirt und das zurückbleibende dunkelrothe Öl, welches mit Eisenchlorid starke Blaufärbung zeigte, mit verdünnter Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Versuch, das Öl auf diese Weise von beigemengtem Methylester zu reinigen, führte nicht zum Ziele. Indem ich das Öl in eine Kältemischung brachte, schied sich eine Krystallmasse aus, welche nach scharfem Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 78° des Oxynaphtoësäuremethylesters aufwies. Das abgesaugte, nicht erstarrende Öl zeigte noch immer deutliche Eisenchloridreaction.

Von besserem Erfolge war eine vorgenommene Vacuumdestillation, indem die bei 60 *mm* Druck von 223—225° als gelbes Öl überdestillirende Fraction mit Eisenchlorid nur mehr schwache Farbenreaction zeigte. Ein Theil des Destillates wurde mit wässriger Kalilauge verseift und lieferte beim Ansäuern eine fast quantitative Ausbeute von reiner Methoxynaphtoësäure. Die gleiche Gewichtsmenge des nicht der Vacuumdestillation unterworfenen Esters ergab bei derselben Behandlung eine Krystallmasse, welche trotz wiederholter Krystallisation aus Alkohol mit Eisenchlorid eine starke Blaufärbung zeigte. Es schien daher die Annahme berechtigt, dass durch diese Destillation eine moleculare Umlagerung der Methylgruppe stattgefunden habe. Mit Rücksicht auf ähnliche Beobachtungen von Schreiner, Friedl und Kraft¹ und Graebe² konnte man sich vorstellen, dass aus 2 Molekülen Oxynaphtoësäuremethylester 1 Molekül Methoxynaphtoësäuremethylester entstanden wäre; es musste dann im Destillationsrückstande freie Oxynaphtoësäure oder α -Naphtol vorhanden sein. Der braune feste Kölbchenrückstand wurde daher mit

¹ Liebig's Ann. 197, 18 und 10.

² Ebenda, 142, 328.

Natriumcarbonat ausgekocht, filtrirt und das Filtrat angesäuert. Es entstand eine schwache milchige Trübung, welche mit Äther extrahirt wurde. Nach dem Verdampfen desselben blieb jedoch kein nennenswerther Rückstand.

Die Methoxynaphtoësäure erhielt ich durch schwierig verlaufende Verseifung des Methoxynaphtoësäuremethylesters mit wässriger Kalilauge, Zersetzung des gebildeten Kalisalzes durch Salzsäure und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystallmasse aus verdünntem Alkohol. Sie krystallisirt in kurzen, glänzend weissen Nadeln und schmilzt bei 127° ; mit Eisenchlorid gibt sie keine Farbenreaction.

0·1544 g Substanz gaben 0·4018 g Kohlensäure und 0·0710 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_6(OCH_3)COOH$ |
|-------------|----------|---|
| C | 70·97 | 71·28 |
| H | 5·12 | 4·95 |

Das Silbersalz wurde durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit Ammoniak und Ausfällen mit Silbernitrat erhalten; es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in feinen Nadeln. Die lufttrockene, lichtbeständige Substanz zeigte bei 100° getrocknet keinen Gewichtsverlust.

0·6806 g Substanz gaben 0·3131 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_6(OCH_3)COOAg$ |
|--------------|----------|--|
| Ag | 34·61 | 34·95 |

Das Kalksalz wurde durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit kohlensaurem Kalk dargestellt und ist in Wasser schwer löslich; es krystallisirt daraus in kurzen Nadeln.

0·8256 g Substanz gaben 0·1049 g Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $[C_{10}H_6(OCH_3)CO_2]_2 Ca$ |
|--------------|----------|--|
| Ca | 9·07 | 9·05 |

36 g Kalksalz wurden bei 120° getrocknet und unter den früheren Bedingungen trocken destillirt. Als Destillat erhielt ich ein in den ersten Antheilen dunkel gefärbtes, dickflüssiges, in den später übergehenden, heller gefärbtes Öl, welches zum grossen Theil im Kühlrohr krystallinisch erstarrte.

Die ätherische Lösung des Gesamtdestillates (11 g) wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, um die neutralen von den sauren Substanzen zu trennen.

Die alkalische grüne Lösung gab nach dem Ansäuern eine milchige Trübung, welche mit Äther aufgenommen wurde; dieser Extract wurde mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geschüttelt und von der ätherischen Lösung getrennt. Die Natriumcarbonatlösung wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Verdampfen desselben blieb nur ein minimaler Rückstand zurück.

Die ätherische Lösung, welche nur Phenole enthalten konnte, wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestillirt. Als Rückstand (über 1 g) blieb ein dunkles Öl, welches langsam zu einem Krystallbrei von kleinen Nadeln erstarrte. In Wasser löste sich die Substanz leicht auf; nur eine geringe Menge brauner Schmiere blieb ungelöst, welche ich nicht weiter berücksichtigte.

Aus der wässrigen Lösung krystallisirten lange, feine Nadeln, welche bei 94° schmolzen (α -Naphtol schmilzt nach Schäffer¹ bei 94°, nach Eiler bei 92° und nach Griess bei 91°). Die Substanz hatte einen brennenden Geschmack und gab mit Chlorkalk eine tief violette Färbung. Diese Eigenschaften und der charakteristische Geruch bewiesen das Vorhandensein von α -Naphtol.

¹ Liebig's Ann. 152, 281.

Es blieb noch die Untersuchung der ätherischen Lösung übrig, welche die neutralen Substanzen enthalten musste. Nach dem Verdampfen der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung blieb ein dunkles Öl (etwa 9 g) zurück, welches bei 100 mm Druck im Vacuum von 260—216° als gelbrothes Öl überging; im Kölbchen blieb ein braunschwarzer, schmieriger Rückstand. Das Destillat wurde mit wässriger Kalilauge durch 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei erwies sich der grösste Theil als unverseifbar und wurde mit Äther extrahirt. Die alkalische, dunkel gefärbte Lösung trübte sich beim Ansäuern milchig und der ätherische Extract der sauren Flüssigkeit lieferte nur einen ganz geringen braunen, theilweise krystallinischen, schmierigen Rückstand. Aus wenig Wasser krystallisirte die Substanz in weissen Nadeln, welche sich von 93—95° verflüssigten; auf Zusatz von Natriumcarbonat fand kein Aufbrausen statt, so dass nur etwas, beim Schütteln mit verdünnter Kalilauge nicht gebundenes, α -Naphtol vorlag.

Die ätherische Lösung des unverseifbaren Antheiles liess ein gelbrothes Öl (etwa 6 g) zurück, welches mit Wasserdämpfen leicht überging und dadurch farblos erhalten wurde. Im Kolben blieb nur etwas braune Schmiere zurück. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen und die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde die Substanz im Vacuum bei 100 mm Druck destillirt; sie ging von 185—195° über. Ein Theil des Destillates zeigte in der Capillare genau den Siedepunkt 263° (Naphtolmethyläther siedet bei 263°) und eine zweite Probe gab mit Pikrinsäure eine in schönen, rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Zur weiteren Bestätigung wurde eine Methoxylbestimmung nach Zeisel vorgenommen. 0·2990 g Substanz gaben 0·4386 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_7(OCH_3)$ |
|--------------------------|----------|-------------------------------------|
| OCH ₃ | 19·34 | 19·62 |

Im Reaktionskölbchen schieden sich Krystallnadeln ab, welche nach dem Entfärben der Lösung mit schwefliger Säure

abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt wurden. Die prachtvollen, langen, weissen Nadeln verflüssigten sich bei 94° und es war damit, die übrigens zu erwartende, Bildung von Naphtolmethyläther bei der Destillation des Kalksalzes erwiesen. Dagegen konnte das Vorhandensein von Methoxynaphtoësäure nicht constatirt werden, wodurch indirect die Bildung von Methoxynaphtoësäuremethylester in nachweisbarer Menge ausgeschlossen war.

Bei der oben erwähnten Vacuumdestillation des etwa 9 g betragenden dunklen Öles, das nur aus neutralen Substanzen bestehen konnte, blieb als Kölbchenrückstand eine geringe Menge braunschwarzer Schmiere. Es war nun nicht unmöglich, dass etwa in geringer Menge gebildeter Methoxynaphtoësäuremethylester noch in diesem Rückstande aufgefunden werden konnte. Der Nachweis gelang jedoch nicht.

Im Retortenrückstand (etwa 8 g), einem schwarzen, porösen Kuchen, konnte nach üblicher Behandlung kein Zersetzungsproduct nachgewiesen werden.

Das Kalksalz der *o*- α -Methoxynaphtoësäure scheint sich demnach auffallenderweise bei der trockenen Destillation anders zu verhalten, als die bisher in dieser Richtung untersuchten Äthersäuren (mit Ausnahme der Dimethyl- α -Resorcylsäure), indem die Bildung von Methoxynaphtoësäuremethylester nicht beobachtet werden konnte.

Die Untersuchung wird auch auf andere Oxynaphtoësäuren ausgedehnt werden.
