

Ueber α -Oxyparatoluylsäure.

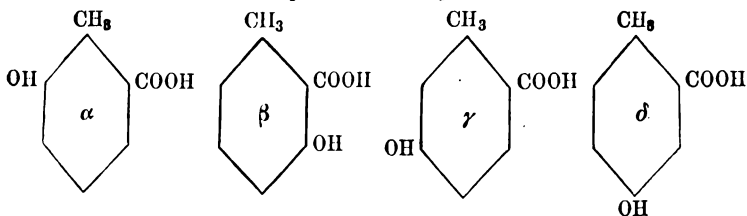
Von

Dr. W. Roessler.

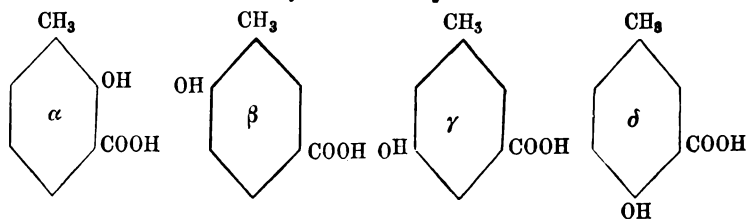
(Vorgelegt durch Prof. Hilger am 18. November 1878.)

Von den zehn theoretisch möglichen Oxytoluylsäuren sind bis jetzt sieben dargestellt. Diesen zehn Oxytoluylsäuren kommen bei Ableitung von den drei Toluylsäuren folgende Schemata zu:

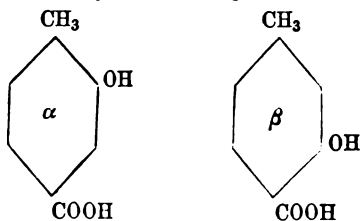
a. Oxyorthotoluyläuren.



b. Oxymetatoluylsäuren.



c. Oxyparatoluylsäuren.



Fünf dieser Säuren sind in ihrer Constitution genau erforscht. Diese sind:

1) γ -Oxyorthotoluylsäure (Metahomoparaoxybenzoësäure). Schmp. 177—178°. Gibt mit Ferrichlorid keine Färbung. Aus

Metakresol mit der Reimer'schen Chloroformreaction (Metahomoparaoxybenzaldehyd) erhalten ¹⁾).

2) α -Oxymetatoluylsäure (Orthohomosalicylsäure), identisch mit der β -Kresotinsäure Kekulé's. Schmp. 159—60. (163—164° Kekulé, 150—160° R. Jhle), aus Orthokresol bei Einwirkung von Natrium und Kohlensäure ²⁾, ferner aus Orthokresol (nach Kolbe und Lautemann) durch R. Jhle ³⁾; aus Orthokresol mit der Chloroformreaction (Orthohomosalicylaldehyd) ⁴⁾).

3) β -Oxymetatoluylsäure (Orthohomoparaoxybenzoësäure); Schmp. (bei 110° getrocknet) 171°, (corrig. 173°) O. Jacobsen, 170,5—171,5° (corrig. 174—175°) M. W. Jles und J. Remsen, 172—173° F. Tiemann und C. Schotten. Färbt sich mit Ferrichlorid nicht. Aus 1. 3. 4. Metaxyloisulfosäure ⁵⁾, ferner aus Orthokresol mittelst der Chloroformreaction (Orthohomoparaoxybenzaldehyd) ⁶⁾).

4) δ -Oxymetatoluylsäure (Parahomosalicylsäure), identisch mit der α -Kresotinsäure von Engelhardt und Latschinoff ⁷⁾ aus Parakresol mit Kohlensäure und Natrium, Schmp. 150°. F. Tiemann und C. Schotten, aus xyloisulfosaurem Kali 147—150° Engelhardt und Latschinoff, 148° Jhle, 149° (corrig. 151°) O. Jacobsen. Färbt sich mit Ferrichlorid blauviolett. Dargestellt aus 1. 3. 4. Metaxyleneol (aus 1. 3. 4. Metaxyloisulfosäure) ⁸⁾, aus Parakresol nach der Kolbe-Lautemann'schen Methode ⁹⁾, aus Parakresol mit der Chloroformreaction (Parahomosalicylaldehyd) ¹⁰⁾).

5) β -Oxyparatoluylsäure (Metahomosalicylsäure), identisch mit der γ -Kresotinsäure von Engelhardt und Latschinoff aus Metakresol mit Kohlensäure und Natrium; Schmp. 168—173°

1) F. Tiemann und C. Schotten, Berl. Ber. XI. 778.

2) Kekulé, Berl. Ber. VII. 1007.

3) Journ. für pr. Chemie XIV. 456.

4) F. Tiemann und C. Schlotten, Berl. Ber. XI. 776.

5) O. Jacobsen, Berl. Ber. XI. 898 und M. W. Jles und J. Remsen ibid. XI. 890 u. 1327.

6) F. Tiemann und C. Schotten ibid. XI. 777.

7) Zeitschr. f. Chem. 1869. 623.

8) O. Jacobsen, Berl. Ber. XI. 375.

9) R. Jhle, Journ. f. pr. Chemie XIV. 456.

10) F. Tiemann und C. Schotten, Berl. Ber. XI. 778.

Engelhardt und Latschinoff¹⁾, 174—176° R. Biedermann und A. W. Pike, 176° (corrig. 177°) Oppenheim und S. Pfaff, 174° (corrig. 177°) O. Jacobsen, 173° F. Tiemann und C. Schotten. Färbt sich mit Ferrichlorid rothviolett.

Wurde erhalten aus Metakresol nach Kolbe's Methode²⁾, aus Paraxylenol und Thymol (Kalischmelze)³⁾, aus Metakresol mit der Chloroformreaction (Metahomosalicylaldehyd)⁴⁾.

Hieran schliessen sich nun noch zwei Säuren, von denen die eine zuerst von O. Jacobsen erhalten wurde aus dem 1. 2. 4. Orthoxylenol durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 198°.

Ihre Constitution ist wahrscheinlich die der δ -Oxyorthotoluylsäure⁵⁾. Sie färbt sich mit Ferrichlorid violett (Verunreinigung?).

Die zweite der noch bekannten zwei Oxytoluylsäuren wurde zuerst von Flesch⁶⁾ dargestellt aus der dem Thiocymol resp. Carvacrol entsprechenden Sulfotoluylsäure (Flesch und Bechler). Später wurde sie erhalten von v. Gerichten aus der Chlorparatoluylsäure (Schmp. 196°) aus α -Chlorcymol und aus Bromparatoluylsäure (Schmp. 204°) aus α -Bromcymol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 203—204°. Wegen ihres Zusammenhangs mit Carvacrol, dessen Constitution als ein α -Oxycymol wohl kaum zu bezweifeln sein dürfte, fasste sie v. Gerichten als α -Oxyparatoluylsäure auf.

Weitere sichere Beweise für diese Auffassung der Säure beizubringen, ist im Wesentlichen der Zweck folgender Arbeit.

Zur Gewinnung der Flesch'schen Oxytoluylsäure (Schmp. 203°) wurde von der Bromtoluylsäure (Schmp. 204°) ausgegangen.

1) Zeitschr. f. Chemie 1869. 623.

2) Biedermann u. Pike, Berl. Ber. VI. 323. Oppenheim u. Pfaff, Berl. Ber. VIII. 889.

3) O. Jacobsen, Berl. Ber. XI. 571 u. 573.

4) F. Tiemann und C. Schotten, Berl. Ber. XI. 777.

5) Berl. Ber. XI. 381. 574. 782.

6) Berl. Ber. VI. 481.

Darstellung von Bromtoluylsäure (Schmp. 204°) aus Cymol.

Cymol wurde längere Zeit am Rückflusskühler mit verdünnter Salpetersäure (auf 1 Theil Säure 4 Theile Wasser) gekocht. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt, gewaschen und in Kaliumhydroxyd gelöst; die alkalische Lösung mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene weisse Masse, ein Gemenge von Toluyl- und Nitrotoluylsäure in Wasser vertheilt, mit festem Baryumhydroxyd gekocht und dadurch in das Baryumsalz beider Säuren übergeführt. Nach Entfernung des überschüssigen Baryumhydroxydes durch Einleiten von Kohlensäure wurde die Lösung der Baryumsalze mit Salzsäure zersetzt und so die Säuren abgeschieden. Zur Trennung der Toluylsäure von der Nitrotoluylsäure wurde das getrocknete Gemenge beider Säuren am Rückflusskühler längere Zeit mit Zinn und Salzsäure behandelt, wodurch die Nitrosäure in die Amidosäure übergeführt wurde. Beim Eingiessen in Wasser schied sich nur die Toluylsäure aus, welche zunächst gesammelt, gewaschen und getrocknet und dann zur weiteren Ueberführung in Bromtoluylsäure mit überschüssigem Brom (Brückner, Berl. Ber. 9. 407) übergossen wurde.

Die so entstandene rohe Bromtoluylsäure wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und stellte zuletzt eine weisse Krystallmasse dar, deren Schmelzpunkt bei 204° C. lag.

Das Filtrat von der, nach der Behandlung mit Zinn und Salzsäure aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser ausgefallten Toluylsäure, welches Amidotoluylsäure enthielt, wurde nach einer, weiter unten näher zu beschreibenden Methode behandelt.

Darstellung von Bromtoluylsäure (Schmp. 204°) aus Bromcymol.

400,0 grmm. Cymol werden in Parthieen zu je 100 gr. mit je 10 grmm. Jod versetzt und in die abgekühlte Flüssigkeit die berechnete Menge Brom langsam eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde die dunkel gefärbte ölige Masse zur Entfernung von Bromwasserstoffsäure mehrmals mit verdünntem

Kaliumhydroxyd, zuletzt mit Wasser gewaschen und dann das farblos gewordene Oel mittelst Wasserdampf überdestillirt. Das übergegangene, mit Chlorcalcium getrocknete Bromcymol wurde hierauf rectificirt und der bei 225—230° übergehende Antheil (Siedepunkt von Bromparacymol 228—229° uncorrig. Landolph, Berl. Ber. V. 268) besonders aufgefangen und nochmals für sich einer mehrmaligen Rectification unterworfen.

Die Ausbeute betrug 411 grmm.

Das so erhaltene Bromcymol stellte eine anfangs farblose, an der Luft schwach gelb werdende, das Licht stark brechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche dar. Es wurde ganz auf dieselbe Weise wie das Cymol, längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure (auf 1 Volum Säure 3 Volum. Wasser) am Rückflusskühler gekocht und zwar so lange, bis alles Bromcymol verschwunden war. Die nach dem Erkalten sich abscheidende Krystallmasse wurde auf die oben angegebene Weise in das Baryumsalz der Bromtoluylsäure übergeführt, aus welchem durch Zusatz von Salzsäure die Säure ausgefällt wurde, welche mehrmals in heissem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung mittelst Wasser wieder ausgefällt, endlich eine prachtvolle, atlasglänzende, verfilzte Krystallmasse darstellte, welche einen Schmelzpunkt von 204° zeigte. —

Darstellung der Oxyparatoluylsäure aus Bromparatoluylsäure.

Die so auf beiden beschriebenen Wegen erhaltene Bromparatoluylsäure wurde mit Kaliumhydroxyd (auf 1 Theil der ersteren 3 Theile des letzteren) bei möglichst niedriger Temperatur zusammengeschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Die durch abgeschiedene Oxysäure stark getrübbte Flüssigkeit wurde mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, die nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibenden, braungefärbten Krusten in heissem Wasser gelöst, mit Ammoniak annähernd neutralisirt und die Lösung darauf mit neutralem essigsäuren Blei im Ueberschuss versetzt. Die vom ausgeschiedenen oxyterephthalsäuren Blei abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft, das in grossen Drusen und Warzen krystallisirende Bleisalz der

Oxysäure in heissem Wasser gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die concentrirte wässrige Lösung schied beim Erkalten die Oxysäure in glänzenden, hellbraun gefärbten Schüppchen aus, welche zur weiteren Reinigung wieder in das Ammoniaksalz, aus diesem in das Bleisalz übergeführt und aus letzterem durch Ausfällen des Bleies mit verdünnter Schwefelsäure die Säure dargestellt wurde. Nachdem diese Manipulation zwei bis dreimal wiederholt worden war, resultirte eine Lösung, die nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade die Oxytoluylsäure in schönen glänzenden Krystallnadeln fallen liess, welche über Schwefelsäure getrocknet, einen Schmelzpunkt von 203—204° (corrig. 206—207°) zeigten.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,198 gr. Substanz gaben:

0,461 gr. CO₂ = 0,1257 C = 63,48% C

0,095 gr. H₂O = 0,0105 H = 5,32% H.

0,241 gr. Substanz gaben:

0,557 gr. CO₂ = 0,152 gr. C = 63,07% C

0,114 gr. H₂O = 0,0126 gr. H = 5,22% H.

0,09 gr. Substanz gaben:

0,210 gr. CO₂ = 0,0572 gr. C = 63,4% C

0,045 gr. H₂O = 0,005 gr. H = 5,5% H.

Berechnet für	Gefunden
C ₈ = 96 = 63,14%	63,48; 63,07; 63,4
H ₈ = 8 5,26%	5,32; 5,22; 5,5
O ₃ = 48	
<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> 152	

Im Mittel

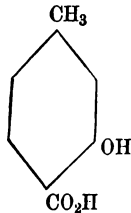
C = 63,33%

H = 5,36%.

Oxytoluylsäure aus **Mononitrotoluylsäure**. Schp. 190°.

Die Baryum- und Calciumsalze der Chlor-, Brom- und Nitrotoluylsäure zeigen eine so ausserordentliche Uebereinstimmung unter einander, dass man berechtigt ist, auf analoge Beziehungen der negativen Atome, resp. Atomgruppen zu Methyl und Carboxyl in obigen drei Säuren zu schliessen. Nun beschrieb Fittica im VII. Jahrgang der Berliner Berichte S. 927 eine Oxyparatoluylsäure, welche er aus Nitrotoluylsäure (Schmp. 190°)

erhalten hat; der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 184°, sie färbt Eisenchlorid nicht und Fittica gab ihr folgende Constitution



Es wurde aus oben angeführtem Grunde zu einer Wiederholung des Fittica'schen Versuches geschritten, in der Erwartung, dass die Nitrotoluylsäure (Schmp. 190°) wie die Chlor- und Bromtoluylsäure die Flesch'sche Oxysäure liefern werde und deshalb zunächst die Nitrotoluylsäure dargestellt.

Cymol (1 Theil) wurde in kleinen Parthieen in 5 Theile rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. eingetragen. Nach Beendigung der heftigen Reaction wurde das entstandene Gemenge von Nitrocymolen und Nitrotoluylsäure in viel Wasser ausgegossen, in welchem es sich als gelbe Masse zu Boden setzte. Zur Trennung der Nitrotoluylsäure von den Nitrocymolen wurde das Gemenge beider anhaltend mit warmem Kaliumhydroxyd geschüttelt und aus der alkalischen Lösung die Säure mittelst Salzsäure ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zuletzt in heissem Wasser gelöst und die Lösung genau mit Baryumhydroxyd neutralisirt. Nach dem Erkalten der Lösung schied sich das nitrotoluylsaure Baryum in schönen Krystallen ab. Dieselben wurden in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene Mononitrotoluylsäure gewaschen und getrocknet. Sie bildete ein weisses krystallinisches Pulver, dessen Schmelzpunkt genau bei 190° lag.

Zur Ueberführung in die Oxytoluylsäure wurde aus dieser Nitrosäure die Amidotoluylsäure dargestellt und zwar nach dem von Ahrens' Zeitschrift für Chemie 1869. 102 angegebenen Verfahren.

Nitrotoluylsäure in alkoholischer Lösung wurde am Rückflusskühler mit der zur Reduction nöthigen Menge Stanniol und Salzsäure so lange erwärmt, bis auf Zusatz von Wasser keine

Fällung mehr eintrat, bis also alle Nitrosäure in die Amidosäure übergeführt war. Die alkoholische Lösung der letzteren wurde in viel Wasser gegossen, das Zinn mittelst Natriumcarbonat ausgefällt, das Filtrat dann mit Salzsäure annähernd neutralisirt und darauf mit Kupfersulfat im Ueberschuss versetzt. Das entstandene dunkelgrüne pulverige Kupfersalz wurde mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt und die wässrige Lösung der Säure auf dem Wasserbade concentrirt. Nach dem Erkalten derselben schieden sich schwach braun gefärbte, lange Krystallnadeln ab, die getrocknet einen Schmelzpunkt von genau 164° zeigten, also die reine Ahrens'sche Amidosäure darstellten.

Diese Amidotoluylsäure wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure versetzt und darauf längere Zeit salpetrige Säure eingeleitet; während dem Einleiten erfolgte eine geringe Trübung der Lösung. Dieselbe wurde hierauf eingedampft und schied nach einiger Zeit Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 186° lag. Ahrens gibt für seine aus Amidotoluylsäure erhaltene Nitroxyltoluylsäure einen Schmelzpunkt von 186° an.

Fittica will beim Einleiten von salpetriger Säure in eine salpetersaure Lösung von Amidotoluylsäure einen feinen, weissen Niederschlag erhalten haben, der mit Wasser gekocht unter Gasentwicklung sich löste und beim Erkalten kleine sternförmig gruppirte Nadeln ausschied, deren Schmelzpunkt bei 184° lag und welche Fittica für Oxytoluylsäure hält. Es ist mir niemals gelungen, durch Einleiten von salpetriger Säure in die salpetersaure Lösung der Amidosäure eine Oxysäure vom angegebenen Schmelzpunkte zu erhalten, sondern stets resultirte jene Ahrens'sche Nitroxyltoluylsäure.

Es wurde noch versucht, aus dieser Nitroxyltoluylsäure eine Dioxytoluylsäure darzustellen; die Nitroxysäure wurde zu diesem Zwecke mittelst Zinn und Salzsäure reducirt; die erhaltene Amidooxytoluylsäure konnte jedoch ihrer leichten Oxydirbarkeit halber nicht näher studirt werden.

Anders verhielt sich die Amidotoluylsäure, als sie wegen ihrer ausserordentlich leichten Nitrirbarkeit statt in salpetersaurer Lösung nach dem gewöhnlichen Verfahren in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt wurde.

Die Amidotoluylsäure wurde in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und darauf nur

wenig salpetrige Säure eingeleitet, so lange, bis die Masse deutlich darnach roch; zuletzt wurde die entstandene schwefelsaure Diazoverbindung zum Kochen erhitzt und dadurch in die Oxysäure übergeführt. Die gelbgefärbte Flüssigkeit wurde mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand in heissem Wasser gelöst, mit Ammoniak annähernd neutralisirt, mit essigsaurem Blei versetzt, von der entstandenen braunen Fällung filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Das beim Erkalten in schönen Nadeldrusen krystallisierende Bleisalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; aus dem Filtrate schieden sich beim Concentriren auf dem Wasserbade lange Nadeln einer Säure ab, die mehrfach umkrystallisirt einen constanten Schmelzpunkt von 202—204° zeigen.

Um die entstandene Säure näher zu characterisiren, wurde aus ihr zunächst das Bleisalz dargestellt; dasselbe stellte lange, diamantglänzende Nadeln dar. Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

0,205 gr. Substanz gaben bei 110° getrocknet:

0,012 gr. H₂O-Verlust, entsprechend 5,85% H₂O; gaben

0,115 gr. SO₄Pb = 0,0785 Pb = 40,7% Pb.

Verlangt wird für (C₆H₃.OH.CH₃.COO)₂Pb + 2H₂O:

H₂O = 6,6%

Pb = 40,6%.

Die Analyse der Säure selbst gab folgendes Resultat:

0,093 gr. Substanz gaben

0,048 gr. H₂O = 0,0053 H = 5,4% H

0,2165 gr. CO₂ = 0,059 C = 63,4% C.

Oxyparatoluylsäure C₆H₃OH.CH₃.CO₂H verlangt:

H = 5,26%

C = 63,14%.

Die Säure ist demnach unzweifelhaft Oxyparatoluylsäure; sie ist identisch mit der von Flesch aus Sulfotoluylsäure und mit der von v. Gerichten aus Chlor- und Bromtoluylsäure dargestellten Oxysäure.

Die Oxyparatoluylsäure aus Sulfotoluylsäure, Nitrotoluylsäure (Schmp. 190°) und Chlortoluylsäure (Schmp. 196°) krystallisirt in schönen, seidenglänzenden Nadeln, die leicht löslich sind in heissem Wasser, Alkohol und Aether; in Chloroform sind sie schwer löslich. Die Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig; mit Ferrichlorid gibt sie keine Färbung. Ihre

Salze krystallisiren sehr gut, verlieren aber an der Luft sehr rasch einen Theil ihres Krystallwassers.

Das Calciumsalz durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat erhalten, krystallisirt in schönen rhombischen Tafeln.

0,1323 gr. Substanz verloren bei 120° getrocknet 0,023 gr.
 $\text{H}_2\text{O} = 17,42\%_{10} \text{H}_2\text{O}$.

0,0385 gr. $\text{CaO} = 0,0275$ gr. $\text{Ca} = 11,7\%_{10} \text{Ca}$.

Für $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$

berechnet sich	gefunden
$\text{H}_2\text{O} = 17,39\%_{10}$	$17,42\%_{10}$
$\text{Ca} = 11,7\%_{10}$	$11,7\%_{10}$

Oxytoluylsaures Baryum.

0,0578 gr. Substanz gaben bei 120° getrocknet:

0,006 gr. H_2O -Verlust = $10,4\%_{10} \text{H}_2\text{O}$,

0,307 gr. Salz (bei 120° getrocknet) gaben

0,163 gr. $\text{SO}_4\text{Ba} = 0,0958$ Ba = $31,2\%_{10} \text{Ba}$.

Für $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$

berechnet	gefunden
$\text{H}_2\text{O} = 10,95\%_{10}$	$10,4\%_{10}$
$\text{Ba} = 31,2\%_{10}$	$31,2\%_{10}$

Oxytoluylsaures Blei krystallisirt in langen, diamantglänzenden Nadeln; verwittert sehr rasch.

0,188 gr. Salz gaben 0,011 gr. H_2O -Verlust = $5,85\%_{10} \text{H}_2\text{O}$.

0,177 gr. (bei 120° getrocknet) gaben

0,106 $\text{SO}_4\text{Pb} = 0,0724$ Pb = $40,9\%_{10} \text{Pb}$.

0,248 gr. Substanz gaben

0,015 gr. H_2O -Verlust = $6,05\%_{10} \text{H}_2\text{O}$

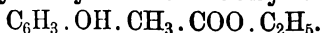
0,233 gr. Salz (getrocknet) gaben

0,138 $\text{SO}_4\text{Pb} = 0,0942$ Pb = $40,43\%_{10} \text{Pb}$.

Für $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$

ist berechnet	gefunden
$\text{H}_2\text{O} = 6,6\%_{10}$	$5,85; 6,05\%_{10}$
$\text{Pb} = 40,6\%_{10}$	$40,90; 40,43\%_{10}$

Oxytoluylsäure-Aethyläther



Derselbe wurde erhalten, indem Oxytoluylsäure in absolutem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler längere Zeit mit gewaschenem und getrocknetem Salzsäuregas behandelt wurde.

Als keine Salzsäure mehr absorbirt wurde, wurde die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, dasselbe mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug verdunsten gelassen. Derselbe lieferte Krystalle, die mehrmals umkrystallisirt und mit Thierkohle behandelt, sich als schöne, sternförmig gruppirte, atlasglänzende Nadeldrusen erwiesen. Der Schmelzpunkt lag zwischen 74 und 75°, der Erstarrungspunkt bei 60–62°.

Eine Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,1385 gr. Substanz (über H_2SO_4 getrocknet) gaben: 0,339 gr. $CO_2 = 0,09227$ C = 66,62% C; und 0,0835 gr. $H_2O = 0,0092$ H = 6,7% H.

Für $C_8H_3.OH.CH_3.COOC_2H_5$

berechnet	gefunden
H = 6,66%	6,7 %
C = 66,66%	66,62%

Aus diesem Aether wurde versucht, durch Eindampfen mit alkoholischem Ammoniak das Amid zu erhalten; nach längerer Einwirkung wurde ein in langen Nadeln sublimirender, stickstoffhaltiger Körper erhalten, der seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte.

Dimethyloxytoluylsäureäther und Methyloxytoluylsäure.

Zur Darstellung des Dimethyläthers wurde Oxytoluylsäure (1 Molecül), mit Jodmethyl (2 Molecüle) und Kaliumhydroxyd (2 Molecüle) in geschlossenen Röhren 8 Stunden lang auf 140° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde zur Trennung von abgeschiedenem Jodkalium mit Aether aufgenommen, welcher beim Verdunsten den Dimethyläther als eine gross krystallinische, etwas gelb gefärbte Masse hinterliess. Dieselbe wurde nicht weiter untersucht, sondern durch Verseifen mit Kaliumhydroxyd in die Methyloxytoluylsäure übergeführt. Ihr Kaliumsalz wurde in Alkohol gelöst und die Säure mittelst Salzsäure ausgefällt. Getrocknet stellt sie ein fein krystallinisches, bei gelinder Wärme in schönen Nadeln sublimirendes Pulver dar, dessen Schmelzpunkt bei 156° liegt.

Das Baryumsalz wurde analysirt.

0,0628 gr. verloren bei 120° getrocknet 0,0088 gr. $H_2O = 13,0\%$ H_2O ; gaben 0,0315 gr. $SO_4Ba = 0,0185$ Ba = 29,47% Ba.

0,121 gr. Salz (bei 120° getrocknet) gaben 0,061 SO₄Ba = 0,03586 Ba = 29,64⁰/₁₀ Ba.

Für (C₆H₃.OCH₃.CH₃.COO)₂Ba + 4H₂O

	berechnet sich	gefunden
Ba	= 29,33 ⁰ / ₁₀	29,47 — 29,64 ⁰ / ₁₀
H ₂ O	≡ 13,3 ⁰ / ₁₀	13,0.

Kresol aus Oxyparatoluylsäure.

Durch anhaltendes Schmelzen von Paraxylol mit Kaliumhydroxyd erhielt Jacobsen¹⁾ neben Oxyterephthalsäure eine Oxytoluylsäure, deren Schmelzpunkt bei 174° lag. Dieselbe Oxysäure erhielt er auch aus Thymol durch Schmelzen desselben mit Kaliumhydroxyd. Aus dieser Oxysäure bekam er durch Erhitzen mit Salzsäure ein Kresol, dessen Siedepunkt bei ca. 200° lag und welches mit Ferrichlorid eine blaue Färbung gab. Durch Oxydation desselben mit Kaliumhydroxyd resultirte schliesslich Metaoxybenzoësäure. Damit war die Constitution des Kresols als eines Metakresols und die der Säure als eines Carboxylderivates dieses Metakresols aufgeklärt.

Es war nun wichtig zu erfahren, wie sich die bei 203° schmelzende Oxytoluylsäure gegen Salzsäure verhalte. Zu diesem Zwecke wurde reine Oxyparatoluylsäure mit überschüssiger concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 170°, und als bei dieser Temperatur keine Einwirkung sichtbar war, ca. 6 Stunden auf 240° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ein sehr schwacher Druck, der Röhreninhalt hatte sich etwas gefärbt und einen schwachen Kresolgeruch angenommen, aber trotz mehrfachen Versuchen gelang es nicht, das Kresol in irgend erheblicher Menge zu erhalten. Es geht demnach auf diese Weise die Abspaltung des Kresols aus dieser Oxytoluylsäure nicht oder nur äusserst schwierig von statten, wenigstens schied sich beim Erkalten aus der salzsauren Lösung die Oxytoluylsäure immer wieder vollständig unverändert in langen Krystallnadeln (Schmp. 203°) ab.

Dieselbe Beobachtung machte Ladenburg²⁾ bei der Metaoxybenzoësäure. Auch diese lässt sich nicht wie Salicylsäure

1) Berl. Ber. XI. 570.

2) Berl. Ber. VII. 1686.

und Paraoxybenzoësäure durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Phenol und Kohlensäure spalten. Es scheint dieses Verhalten der Metaoxybenzoësäure einzig und allein an der Beziehung des Hydroxyls zu Carboxyl zu liegen, denn gerade wie Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure verhalten sich auch die Derivate dieser Säuren, zunächst die bis jetzt bekannten Oxytoluylsäuren gegen Salzsäure; es findet in diesen Fällen die Abspaltung des zugehörigen Kresols leicht statt. Gerade wie Metaoxybenzoësäure verhalten sich auch die Derivate dieser Säure; zunächst die vorliegende Oxyparatoluylsäure gegen Salzsäure; in diesem Falle findet die Abspaltung des zugehörigen Kresols nicht statt.

Es blieb demnach nichts Anderes übrig, als das Kresol durch Destillation des Calciumsalzes dieser Säure mit Aetzkalk zu gewinnen. Das oxytoluylsaure Calcium wurde mit der gleichen Menge Aetzkalk gemengt, der trocknen Destillation unterworfen. Es resultirte ein braunes Oel, das bei der fractionirten Destillation eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von phenolartigem Geruche lieferte, deren Siedepunkt von 186—189° lag und welche sich mit Ferrichlorid intensiv blau färbte. Zwar spricht der Siedepunkt entschieden für Orthokresol, aber dennoch gelang es nicht, das Kresol beim Abkühlen in fester Form zu erhalten. Es mag dies daran liegen, dass erstens die mir zu Gebote stehende Menge dieses Kresols, ca. 2 Gramm doch nur sehr gering war und zweitens vielleicht eine Spur Wasser, das aus so geringen Quantitäten Kresol nur schwer zu entfernen ist, die Krystallisationsfähigkeit des letzteren, wie das ja auch beim gewöhnlichen Phenol der Fall ist, wesentlich verminderte. Für letzteren Grund spricht in etwas das Resultat der Elementaranalyse des Kresols.

Sie ergab folgende Zahlen:

0,172 gr. Kresol gaben:

0,489 gr. CO₂ = 0,1333 gr. C = 77,54% C

0,128 gr. H₂O = 0,0142 gr. H = 8,06% H.

Berechnet für C₆H₄.CH₃.OH:

C = 77,77% gefunden: 77,54%

H = 7,74% 8,06%

Um das Kresol weiter zu characterisiren, wurde das letztere mit Kaliumhydroxyd (1 Theil Kresol auf 3 Theile des letzteren) bei möglichst niederer Temperatur zusammengeschmolzen; die

Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure zersetzt und der entstandene Niederschlag mit Aether aufgenommen. Die nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibende braune Masse wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und die zurückbleibende Krystallmasse endlich vorsichtig sublimirt. Sie sublimirte vollständig. Es wurden so feine lange Krystallnadeln erhalten, deren Schmelzpunkt genau bei $154-155^{\circ}$ lag und die in heissem Wasser gelöst, mit Ferrichlorid eine intensiv violette Färbung erzeugten. Anwesenheit von Metaoxybenzoësäure konnte in keiner Weise beobachtet werden. Auch die unreine, nicht sublimirte Säuremasse gab bei der Schmelzpunktbestimmung Zahlen, die wenig unter dem Schmelzpunkt der Salicylsäure lagen.

Die Analyse des aus der Säure dargestellten neutralen Baryumsalzes lieferte folgendes Resultat:

0,1162 gr. Salz (bei 150° getrocknet) gab:

0,067 gr. $\text{SO}_4\text{Ba} = 0,03939$ gr. Ba = $33,81\%$ Ba.

Es kann somit nichts anderes vorliegen, als ein Salz einer Oxybenzoësäure, welches $33,33\%$ Ba verlangt und zwar gibt sich die Oxybenzoësäure in ihrem ganzen obigen Verhalten mit aller Sicherheit als Salicylsäure zu erkennen.

Zieht man aus den erhaltenen experimentellen Daten allgemeine Schlüsse, so ergibt sich zunächst als Hauptresultat der Arbeit die Richtigstellung der Constitution der Flesch'schen Oxytoluylsäure. Sie liefert Orthokresol, also steht in ihr Methyl und Hydroxyl in Orthostellung; sie entsteht aus Paracymol, woraus die Parastellung der Carboxyl- zur Methylgruppe geschlossen werden muss. Ausserdem ist sie als Abkömmling der Metaoxybenzoësäure characterisirt durch ihre Resistenz gegen concentrirte Salzsäure bei höherer Temperatur und höherem Druck und durch ihr Unvermögen mit Ferrichlorid sich zu färben. Da es sich hier überhaupt nur um ein Derivat der Metaoxybenzoësäure oder der Salicylsäure handeln kann, so fällt letzte Eigenschaft ebenfalls als schwerwiegendes Moment bei Erwägung derstellungsfrage in die Waagschale. Salicylsäurehomologe geben mit Ferrichlorid immer characteristische Farbenreactionen.

Ferner ist die Säure so gut wie unlöslich in Chloroform, was wieder gegen ihre Auffassung als Salicylsäure-

derivat spricht. Alle gefundenen Thatsachen sprechen also gegen die Annahme, dass die Flesch'sche Oxytoluylsäure eine Homologe der Salicylsäure ist, dagegen für die Identificirung dieser Säure mit der α -Oxyparatoluylsäure. Ist dies Resultat aber nun sicher, dann ist auch die Constitution der Chlortoluylsäure (Schmp. 196°), der Bromtoluylsäure (Schmp. 204°) und der zugehörigen durch directe Halogenisirung des Paracymols zu erhaltenden Cymolderivate eine bekannte. Ferner erhält dadurch die Auffassung des Carvacrols als Homologes des Orthokresols ganz im Sinne der bisherigen Deutung eine wesentliche Stütze und damit verknüpft werden wieder die Uebergangsglieder von Carvacrol zur α -Oxyparatoluylsäure. Da weiter oben bewiesen wurde, dass die Nitrotoluylsäure, die durch directe Nitrirung des Paracymols oder der Paratoluylsäure entsteht, bei der Amidirung eine Amidosäure (Schmp. 164°) liefert, die leicht in die α -Oxyparatoluylsäure übergeführt werden kann, so gehören auch diese Körper in dieselbe Reihe von Benzolderivaten. Letztere Ueberführung hat überdies wegen der vollständigen Analogie der Calcium- und Baryumsalze der Nitrotoluylsäure (Schmp. 190°) mit denen der Chlor- und Bromparatoluylsäure Bedeutung gegenüber den allenfallsigen Einwendungen gegen die Uebergänge der letzteren Säuren in die α -Oxyparatoluylsäure mit Zuhilfenahme der Methode der Kalischmelze. Ausserdem wird durch die Erklärung der Beziehungen zwischen der Nitrotoluylsäure (Schmp. 190°) und der α -Oxyparatoluylsäure die Nichtexistenz der Fittica'schen Oxytoluylsäure vom Schmelzpunkt 183—184°, die ausserdem mit der Schotten'schen, resp. Jacobsen'schen β -Oxyparatoluylsäure zusammenfielen, auf's Evidenteste nachgewiesen. Weiter gehört in die Reihe der α -Oxyparatoluylsäure das Bromparamethyläthylbenzol von H. N. Morse und J. Remsen ¹⁾. — Bezeichnet man diese Derivate des Paracymols und der Paratoluylsäure, welche das dritte, Wasserstoff im Kern substituierende Atom resp. Radical in Orthostellung zu Methyl tragen als α -Derivate, so erhält man folgende Reihe von bis jetzt durch leichte Uebergänge mit der α -Oxyparatoluylsäure verknüpften Triderivaten des Benzols:

α -Chlorparacymol Sdp. 211—214°.

α -Bromparacymol Sdp. 228—230.

1) Berl. Ber. XL 224.

α -Bromparamethyläthylbenzol (H. Morse und J. Remsen).

α -Cymolschwefelsäure (gewöhnliche).

α -Oxyparacymol (Carvacrol) Sdp. 233—235°.

α -Thioparacymol Sdp. 235°.

α -Sulfoparatoluylsäure (Flesch und Bechler).

α -Chlorparatoluylsäure Schmp. 194—196° (corrig. 199—201°).

α -Bromparatoluylsäure Schmp. 204°.

α -Nitroparatoluylsäure Schmp. 190°.

α -Amidoparatoluylsäure Schmp. 164°.

α -Oxyparatoluylsäure Schmp. 203—204° (corrig. 206—207°).

Von diesen Körpern sind diejenigen mit negativem, Wasserstoff im Kern substituierenden Atome oder Radical (Cl, Br, SO_3H , NO_2) sämtlich durch directe Einwirkung von Cl, Br, NO_3H und SO_4H_2 auf Toluylsäure resp. Cymol zu erhalten, so dass jene zuerst von v. Gerichten ausgesprochene Gesetzmässigkeit, dass beim Eintritt negativer Atome wie Chlor oder Brom in den Kern des Paracymols letztere in Orthostellung treten zu Methyl, jetzt zu dem Satze erweitert werden kann: In solchen Paraderivaten des Benzols, in denen die eine substituierende Gruppe Methyl, die andere Carboxyl oder ein höheres Alkyl (Aethyl, Propyl etc.) ist, treten bei directer Einwirkung von Cl, Br, SO_4H_2 , NO_3H die substituierenden negativen Atome oder Reste stets in Orthostellung zu Methyl, d. h. es entstehen nur solche Triderivate, welche oben als α -Derivate bezeichnet werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1878-1880

Band/Volume: [11](#)

Autor(en)/Author(s): Roessler W.

Artikel/Article: [Ueber a-Oxyparatoluylsäure. 31-46](#)