

der aus einem nicht völlig einheitlichen Augsgangsmaterial erzeugten Oxyphitalsäure sind wir jedoch auf die nämlichen Schwierigkeiten, wie bei der Reindarstellung der leicht löslichen Aldehydometoxybenzoësäure, gestossen. Der endgültige Nachweis, dass aus letzterer bei der Oxydation die obige Oxyorthophitalsäure entsteht, muss daher späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Die Bildungsweise der zweiten Aldehydometoxybenzoësäure, ihr Verhalten, so wie die soeben erwähnte Umwandlung machen es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die Aldehydgruppe dieser Verbindung sich zum Phenolhydroxyl in der Parabeziehung befindet; wir haben die leicht lösliche Aldehydometoxybenzoësäure aus diesem Grunde in der Ueberschrift als Paraaldehydometoxybenzoësäure bezeichnet.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass unter der gleichzeitigen Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge die Metoxybenzoësäure, ebenso wie ihre Isomeren: Salicylsäure und Paroxybenzoësäure, in Aldehydoxybenzoësäuren umgewandelt wird. Es ist dies bemerkenswerth, da mittelst der Kohlensäure-Reaction, welche der Chloroform-Reaction gewöhnlich analog verläuft, nach Ost's³⁾ und Kupferberg's⁴⁾ Untersuchungen nur aus Salicylsäure und Paroxybenzoësäure, nicht aber aus Metoxybenzoësäure mehrbasische Säuren dargestellt werden können.

331. Ferd. Tiemann: Ueber die wechselseitigen Beziehungen der bis jetzt bekannten Xylenole, Homooxybenzylalkohole, Oxytoluyl-aldehyde, Oxytoluylsäuren, Alkoholoxybenzoësäuren, Aldehydoxybenzoësäuren und Oxyphitalsäuren.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCIV; eingegangen am 25. Juni.)

Durch die vorstehende Arbeit über Aldehydometoxybenzoësäuren ist die Untersuchung der mittelst der Chloroform-Reaction aus den drei isomeren Kresolen und den drei isomeren Oxybenzoësäuren darstellbaren Aldehyde zu einem vorläufigen Abschluss gebracht. Die Oxydations- und Reductionsproducte derselben sind zum grösseren Theile ebenfalls untersucht. Alle diese Verbindungen kann man sich aus den bis jetzt bekannten vier Xylenolen durch einen allmählichen Austausch der in den Methylgruppen der Xylenole vorhandenen Wasserstoffatome gegen Hydroxylgruppen resp. Sauerstoff entstanden denken. End-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie XIV, 98, XV, 301, XVII, 282.

²⁾ Ibid. XVI, 282.

producte dieser Oxydation sind die bis jetzt bekannten vier Oxyphthal-säuren.¹⁾

Um die erwähnten Beziehungen, sowie die im System noch vorhandenen Lücken klar hervortreten zu lassen, habe ich die obigen Körper in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Bei den darin angeführten Verbindungen habe ich die Stellungsbeziehung der mit dem Benzolrest C₆H₅ verbundenen Atomgruppen der Einfachheit wegen durch Zahlen bezeichnet. Am Fusse der Tabelle sind die erforderlichen Litteratur-Nachweise mitgetheilt.

Das Orthoxylenol ist noch nicht in Oxyorthophthalsäure übergeführt worden; Jacobsen²⁾ hat aus der demselben entsprechenden Orthoxylolsulfonsäure Paraxylylsäure dargestellt. Die aus der Tabelle ersichtlichen Beziehungen des Orthoxylenols zu der Oxyorthophthalsäure und den übrigen Gliedern derselben Reihe sind aus der auf diese Weise ermittelten Constitution des Orthoxylenols erschlossen worden.

Versuche von Jacobsen³⁾ haben die Bildung von β -Oxyisophtalsäure aus β -Metaxylenol, Versuche von Landshoff und Tie-mann⁴⁾ die Bildung von Oxyorthophthalsäure aus Paraaldehydometoxybenzoësäure im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht; beide Ueber-gänge sind jedoch noch nicht endgültig nachgewiesen.

¹⁾ In dem nämlichen Verhältniss zu einer der vier Oxyphthal-säuren steht eine auf anderem Wege dargestellte Oxytoluylsäure, die Orthohomometoxybenzoësäure; dieselbe ist daher ebenfalls in die obige Tabelle aufgenommen worden.

²⁾ Diese Berichte XI, 23.

³⁾ Ebendaselbst XI, 902.

⁴⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung.

Xylenol	Orthoxylol 1)	$C_6H_3(CH_3)(CH_3)(OH)$ Schmp. 61° Sdp. 223° ⁰	α -Metaxylenol 6) $C_6H_3(CH_3)(CH_3)(OH)$ Sdp. 211.5° ⁰
Homoxybenzylalkohole	unbek. (Parahomosaligenin ⁷⁾ (Parahomosalicyalkohol) $C_6H_3(CH_3)(CH_2OH)(OH)$ Schmp. 105° ⁰	Parahomosaligenin ⁷⁾ (Parahomosalicyalkohol) $C_6H_3(CH_3)(CH_2OH)(OH)$ Schmp. 105° ⁰	Ison. unbekannt
Oxytoluylaldehyde	unbek. Metahomoparaoxybenzaldehyd ⁸⁾ $C_6H_3(COOH)(CH_3)(OH)$ Schmp. 110° ⁰	Parahomosalicylaldehyd ⁸⁾ $C_6H_3(CH_3)(COOH)(OH)$ Schmp. 56° ⁰ Sdp. 217—218° ⁰	Orthohomoparaoxybenzaldehyd ⁹⁾ $C_6H_3(CO)(CH_3)(OH)$ Schmp. 115° ⁰
Oxytoluylsäuren.	unbek. Metahomoparaoxybenzoësäure ³⁾ $C_6H_3(COOH)(CH_3)(OH)$ Schmp. 177—178° ⁰	Parahomosalicylsäure ¹⁰⁾ $C_6H_3(CH_3)(COOH)(OH)$ Schmp. 151° ⁰	Orthohomoparaoxybenzoësäure ¹¹⁾ $C_6H_3(COOH)(CH_3)(OH)$ Schmp. 172—173° ⁰
Alkoholoxybenzoësäuren	unbek. Aldehydometoxysäuren unbek. / Paraldehydosalicylsäure ¹⁾ $C_6H_3(COOH)(COOH)(OH)$ dickflüssig, zersetzt sich bei der Destillation	Paraoxymethylsalicylsäure ¹²⁾ $C_6H_3(CH_3)(COOH)(OH)$ zersetzt sich über 160° ⁰	Orthooxymethylparaoxybenzoësäure ¹³⁾ (Saligenatparacarbonäsure) $C_6H_3(COOH)(CH_3)(OH)$ Schmp. über 270° ⁰
Oxyphtalsäure	Oxyorthophthaltsäure ⁵⁾ $C_6H_3(COOH)(COOH)(OH)$ Schmp. 181° ⁰	Paraldehydosalicylsäure ¹⁾ $C_6H_3(CH_3)(COOH)(OH)$ Schmp. 248—249° ⁰	α -Oxysiphtalsäure ¹⁶⁾ $C_6H_3(COOH)(COOH)(OH)$ Schmp. über 300° ⁰

Xylenol	β -Metaxylenol ²³⁾	Paraxylenol ²³⁾	
	$C_6H_3(CH_3)(CH_3)_2(OH)$ Schmp. 74.5° Sdp. 211—212°	$C_6H_3(CH_3)_2(OH)$ Schmp. 74.5° Sdp. 211.5°	
Homoxybenzylalkohole . . .	unbekannt	unbekannt	unbekannt
Oxytoluylaldehyde . . .	Orthohomosalicylaldehyd ¹⁸⁾	Metahomosalicylaldehyd ²⁴⁾	
	$C_6H_3(CH_3)(COH)(OH)$ Schmp. 17° Sdp. 208—209°	$C_6H_3(CH_3)(COH)(OH)$ Schmp. 54° Sdp. 222—223°	
Oxytoluylsäuren . . .	Orthohomosalicylsäure ¹⁹⁾	Metahomosalicylsäure ²⁵⁾	Orthohomometoxybenzoësäure ²⁶⁾
	$C_6H_3(CH_3)(COOH)(OH)$ Schmp. 162°	$C_6H_3(CH_3)(COOH)(OH)$ Schmp. 173°	$C_6H_3(COOH)(OH)$ Schmp. 203—204°
Alkoholoxybenzoësäuren	Orthooxymethylsalicylsäure ²⁰⁾ (Saligeninorthocarbonsäure)	unbekannt	Orthoaldehydometoxybenzoësäure ²⁷⁾
	$C_6H_3(CH_2OH)(COOH)(OH)$ Schmp. 142°		$C_6H_3(COOH)(O)H$ Schmp. 234°
Aldehydoxybenzoësäuren	Orthoaldehydosalicylsäure ²¹⁾	unbekannt	
	$C_6H_3(COOH)(COOH)(OH)$ Schmp. 179°		
Oxyphthalsäure	β -Oxyisophthalsäure ²²⁾	Oxyterephitalsäure ²⁸⁾	
	$C_6H_3(COOH)(COOH)(OH)$ Schmp. 242°	$C_6H_3(COOH)(COOH)(OH)$ Schmp. über 300°	

Litteratur-Nachweis.

¹⁾ Jacobsen, diese Berichte XI, 28. ²⁾ Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 773. ³⁾ Dieselben, ibid. XI, 778 u. Schall, ibid. XII, 819. ⁴⁾ Tiemann u. Landshoff, siehe die vorstehende Mittheilung. ⁵⁾ Baeyer, diese Berichte X, 1079 u. Schall, ibid. XII, 833, Tiemann u. Landshoff, die vorstehende Mittheilung. ⁶⁾ Jacobsen, diese Berichte XI, 24. ⁷⁾ Schotten, ibid. XI, 784. ⁸⁾ Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 773. ⁹⁾ Dieselben, ibid. XI, 772. ¹⁰⁾ Engelhardt u. Latschinoff, Zeitschrift für Chemie 1869, 622. Ihle, Journ. f. pract. Chemie N. F., XIV, 456. Jacobsen, diese Berichte XI, 377. Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 778. Schall, ibid. XII, 821. ¹¹⁾ Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 777. Jacobsen, ibid. XI, 898. Schall, ibid. XII, 819. ¹²⁾ C. L. Reimer, ibid. XI, 791. ¹³⁾ Derselbe, ibid. XI, 792. ¹⁴⁾ K. Reimer u. F. Tiemann, ibid. IX, 1271 u. F. Tiemann u. C. L. Reimer, ibid. X, 1564. ¹⁵⁾ K. Reimer u. F. Tiemann, ibid. IX, 1274 u. F. Tiemann u. C. L. Reimer, ibid. X, 1567. ¹⁶⁾ Ost, Journ. f. pract. Chemie N. F., XIV, 103. XV, 301. Tiemann u. Reimer, diese Berichte X, 1571. Jacobsen, ibid. XI, 374, 898. Iles u. Remsen, ibid. XI, 597. Hasse, ibid. X, 2194. Schall, ibid. XII, 833. ¹⁷⁾ Jacobsen, ibid. XI, 26. ¹⁸⁾ Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 772. ¹⁹⁾ Kekulé, ibid. VII, 1006. Ihle, Journ. f. pract. Chemie N. F., XIV, 456. Tiemann u. Schotten, diese Berichte XI, 776. Jacobsen, ibid. XI, 902. Schall, ibid. XII, 819. ²⁰⁾ C. L. Reimer, ibid. XI, 792. ²¹⁾ K. Reimer u. F. Tiemann, ibid. IX, 1273 u. F. Tiemann u. C. L. Reimer, ibid. X, 1565. ²²⁾ Tiemann u. Reimer, ibid. X, 1562. Hasse, ibid. X, 2194. Jacobsen, ibid. XI, 902. Schall, ibid. XII, 832. ²³⁾ Jacobsen, ibid. XI, 26. ²⁴⁾ Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 773. ²⁵⁾ Engelhardt u. Latschinoff, Zeitschrift für Chemie 1869, 622. Jacobsen, diese Berichte XI, 381. Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 777. Schall, ibid. XII, 820. ²⁶⁾ Flesch, ibid. VI, 641. Rössler u. v. Gerichten, ibid. XI, 705 u. 1587. ²⁷⁾ Tiemann u. Landshoff, siehe die vorstehende Mittheilung. ²⁸⁾ Warren de la Rue u. Hugo Müller, Ann. Chem. Pharm. CXXI, 96. Burkhardt, diese Berichte X, 144, 1273. Jacobsen, ibid. XI, 381 u. 571. Barth, ibid. XI, 567. Schall, ibid. XII, 832. Tiemann u. Landshoff, siehe die vorstehende Mittheilung.

332. H. Hübner u. E. Simon: Ueber Diäthyl- und Diamyl-Anhydrobenzoyleldiamidobenzol-Verbindungen.

[II. Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium von H. Hübner.]
(Eingegangen am 4. Juli.)

- 1) Diäthylanhydrobenzoyleldiamidobenzol-Trijodid,
 $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \right. C. C_6H_5, 2C_2H_5, 3J. \text{ (Schmpkt. } 154^{\circ} \text{ C.)}$

Wird Anhydrobenzoyleldiamidobenzol $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} N \\ NH \end{matrix} \right. C. C_6H_5$ mit Jodäthyl zu einem dünnen Brei angerührt und 4 Stunden lang auf 210° C. erhitzt, so entsteht das Diäthylanhydrobenzoyleldiamidobenzol. Dasselbe bildet dunkelrothbraune Blättchen oder hellbraune Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich, in warmem Wasser kaum, in kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol leicht löslich sind. Diese Verbindung schmilzt bei $154-155^{\circ}$ C.