

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

Die Bildungsweise der zweiten Aldehydometoxybenzoösäure, 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 Aldehydometoxybenzoösäure aus diesem Grunde in der Ueberschrift als Paraaldehydometoxybenzoösäure bezeichnet.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass unter der gleichzeitigen Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge die Metoxybenzoösäure, ebenso wie ihre Isomeren: Salicylsäure und Paroxybenzoösäure, in Aldehydooxybenzoösäuren umgewandelt wird. Es ist dies bemerkenswerth, da mittelst der Kohlensäure-Reaction, welche der Chloroform-Reaction gewöhnlich analog verläuft, nach Ost's<sup>3)</sup> und Kupferberg's<sup>4)</sup> Untersuchungen nur aus Salicylsäure und Paroxybenzoösäure, nicht aber aus Metoxybenzoösäure mehrbasische Säuren dargestellt werden können.

### 331. Ferd. Tiemann: Ueber die wechselseitigen Beziehungen der bis jetzt bekannten Xylenole, Homooxybenzylalkohole, Oxytoluylaldehyde, Oxytoluylsäuren, Alkoholooxybenzoösäuren, Aldehydooxybenzoösäuren und Oxyphthalsäuren.

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

Durch die vorstehende Arbeit über Aldehydometoxybenzoösäuren ist die Untersuchung der mittelst der Chloroform-Reaction aus den drei isomeren Kresolen und den drei isomeren Oxybenzoösäuren 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-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie XIV, 93, XV, 301, XVII, 282.

<sup>2)</sup> Ibid. XVI, 282.

producte dieser Oxydation sind die bis jetzt bekannten vier Oxyphthalsäuren.<sup>1)</sup>

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 diestellungsbeziehung der mit dem Benzolrest  $C_6H_5$  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; Jacobsen<sup>2)</sup> 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 Jacobsen<sup>3)</sup> haben die Bildung von  $\beta$ -Oxyisophthalsäure aus  $\beta$ -Metaxylenol, Versuche von Landshoff und Tie mann<sup>4)</sup> die Bildung von Oxyorthophthalsäure aus Paraaldehydometoxybenzoëssäure im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht; beide Uebergänge sind jedoch noch nicht endgültig nachgewiesen.

---

<sup>1)</sup> In dem nämlichen Verhältniss zu einer der vier Oxyphthalsäuren steht eine auf anderem Wege dargestellte Oxytoluylsäure, die Orthohomometoxybenzoëssäure; dieselbe ist daher ebenfalls in die obige Tabelle aufgenommen worden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 23.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst XI, 902.

<sup>4)</sup> Siehe die vorstehende Mittheilung.

Xylenol . . . . .	Orthoxylenol <sup>1)</sup> $C_6H_3(CH_3)_2(OH)$ Schmp. 61° Sdp. 225°	$\alpha$ -Metaxylenol <sup>6)</sup> $C_6H_3(CH_3)(OH)_2(OH)$ Sdp. 211.5°	Isom. unbekannt
Homooxybenzylalkohole .	unbekannt	Parahomosaligenin <sup>7)</sup> (Parahomosalicylalkohol) $C_6H_3(CH_3)(CH_2OH)(OH)$ Schmp. 105°	
Oxytolylaldehyde . . .	Metahomoparoxybenzaldehyd <sup>2)</sup> $C_6H_3(COH)(CH_3)_2(OH)$ Schmp. 110°	Parahomosalicylaldehyd <sup>8)</sup> $C_6H_3(CH_3)(COH)(OH)$ Schmp. 56° Sdp. 217—218°	Orthohomoparoxybenzaldehyd <sup>9)</sup> $C_6H_3(COH)(CH_3)_2(OH)$ Schmp. 115°
Oxytolylsäuren . . . .	Metahomoparoxybenzoesäure <sup>3)</sup> $C_6H_3(COOH)(CH_3)_2(OH)$ Schmp. 177—178°	Parahomosalicylsäure <sup>10)</sup> $C_6H_3(CH_3)(COOH)(OH)$ Schmp. 151°	Orthohomoparoxybenzoesäure <sup>11)</sup> $C_6H_3(COOH)(CH_3)_2(OH)$ Schmp. 172—173°
Alkoholooxybenzoesäuren	unbekannt	Paraoxymethylsalicylsäure <sup>12)</sup> $C_6H_3(CH_2OH)(COOH)(OH)$ zersetzt sich über 160°	Orthooxymethylparoxybenzoesäure <sup>13)</sup> (Saligeninparacarbonsäure) $C_6H_3(COOH)(CH_2OH)(OH)$ Schmp. über 270°
Aldehydooxybenzoesäuren	unbek. Paraaldehydometoxymethylbenzoesäure <sup>4)</sup> $C_6H_3(COH)(COOH)(OH)$ dickflüssig, zersetzt sich bei der Destillation	Paraaldehydosalicylsäure <sup>14)</sup> $C_6H_3(COH)(COOH)(OH)$ Schmp. 248—249°	Orthoaldehydoparoxybenzoesäure <sup>15)</sup> $C_6H_3(COOH)(COOH)(OH)$ Schmp. 243—244°
Oxyphthalsäure . . . .	Oxyorthophthalsäure <sup>5)</sup> $C_6H_3(COOH)_2(OH)$ Schmp. 181°	$\alpha$ -Oxyisophthalsäure <sup>16)</sup> $C_6H_3(COOH)(COOH)(OH)$ Schmp. über 300°	

Xylenol . . . . .	$\beta$ -Metaxylenol <sup>17)</sup> $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$ Smp. 74.5° Sdp. 211—212°	Paraxylenol <sup>23)</sup> $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$ Smp. 74.5° Sdp. 211.5°
Homooxybenzylalkohole .	unbekannt	unbekannt
Oxytolylaldehyde . . . .	Orthohomosalicylaldehyd <sup>18)</sup> $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{COOH})(\text{OH})$ Smp. 17° Sdp. 208—209°	Metahomosalicylaldehyd <sup>24)</sup> $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{COH})(\text{OH})$ Smp. 54° Sdp. 222—223°
Oxytolylsäuren . . . . .	Orthohomosalicylsäure <sup>19)</sup> $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{COOH})(\text{OH})$ Smp. 162°	Orthohomometoxybenzoesäure <sup>26)</sup> $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{CH}_3)(\text{OH})$ Smp. 203—204°
Alkoholooxybenzoesäuren	Orthooxymethylsalicylsäure <sup>20)</sup> (Saligeninorthocarbonsäure) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OH})(\text{COOH})(\text{OH})$ Smp. 142°	unbekannt
Aldehydooxybenzoesäuren	Orthoaldehydosalicylsäure <sup>21)</sup> $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})(\text{COOH})(\text{OH})$ Smp. 179°	Orthoaldehydometoxybenzoesäure <sup>27)</sup> $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{COH})(\text{OH})$ Smp. 234°
Oxyptalsäure . . . . .	$\beta$ -Oxyisoptalsäure <sup>22)</sup> $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{COOH})(\text{OH})$ Smp. 242°	Oxyterephthalsäure <sup>28)</sup> $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{COOH})(\text{OH})$ Smp. über 300°

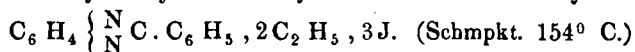
## Litteratur-Nachweis.

<sup>1)</sup> Jacobsen, diese Berichte XI, 28. <sup>2)</sup> Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 773. <sup>3)</sup> Dieselben, ibid. XI, 778 u. Schall, ibid. XII, 819. <sup>4)</sup> Tiemann u. Landshoff, siehe die vorstehende Mittheilung. <sup>5)</sup> Baeyer, diese Berichte X, 1079 u. Schall, ibid. XII, 833, Tiemann u. Landshoff, die vorstehende Mittheilung. <sup>6)</sup> Jacobsen, diese Berichte XI, 24. <sup>7)</sup> Schotten, ibid. XI, 784. <sup>8)</sup> Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 773. <sup>9)</sup> Dieselben, ibid. XI, 772. <sup>10)</sup> 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. <sup>11)</sup> Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 777. Jacobsen, ibid. XI, 898. Schall, ibid. XII, 819. <sup>12)</sup> C. L. Reimer, ibid. XI, 791. <sup>13)</sup> Derselbe, ibid. XI, 792. <sup>14)</sup> K. Reimer u. F. Tiemann, ibid. IX, 1271 u. F. Tiemann u. C. L. Reimer, ibid. X, 1564. <sup>15)</sup> K. Reimer u. F. Tiemann, ibid. IX, 1274 u. F. Tiemann u. C. L. Reimer, ibid. X, 1567. <sup>16)</sup> 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. <sup>17)</sup> Jacobsen, ibid. XI, 26. <sup>18)</sup> Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 772. <sup>19)</sup> 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. <sup>20)</sup> C. L. Reimer, ibid. XI, 792. <sup>21)</sup> K. Reimer u. F. Tiemann, ibid. IX, 1273 u. F. Tiemann u. C. L. Reimer, ibid. X, 1565. <sup>22)</sup> Tiemann u. Reimer, ibid. X, 1562. Hasse, ibid. X, 2194. Jacobsen, ibid. XI, 902. Schall, ibid. XII, 832. <sup>23)</sup> Jacobsen, ibid. XI, 26. <sup>24)</sup> Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 773. <sup>25)</sup> Engelhardt u. Latschinoff, Zeitschrift für Chemie 1869, 622. Jacobsen, diese Berichte XI, 381. Tiemann u. Schotten, ibid. XI, 777. Schall, ibid. XII, 820. <sup>26)</sup> Flesch, ibid. VI, 641. Rössler u. v. Gerichten, ibid. XI, 705 u. 1587. <sup>27)</sup> Tiemann u. Landshoff, siehe die vorstehende Mittheilung. <sup>28)</sup> 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-Anhydrobenzoyldiamidobenzol-Verbindungen.

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

#### 1) Diäthylanhydrobenzoyldiamidobenzol-Trijodid,



Wird Anhydrobenzoyldiamidobenzol  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \right.$  mit Jodäthyl zu einem dünnen Brei angerührt und 4 Stunden lang auf  $210^\circ \text{C.}$  erhitzt, so entsteht das Diäthylanhydrobenzoyldiamidobenzol. 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  $154\text{--}155^\circ \text{C.}$