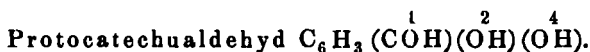


388. Ferd. Tiemann und Paul Koppe: Ueber die Darstellung von Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, sowie einige Derivate des Guajacols und Kreosols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXX; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Die bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Resorcin und Hydrochinon entstehenden Aldehyde sind bekannt¹⁾; wir haben, um die einschlägigen Untersuchungen zu vervollständigen, das Brenzcatechin der gleichen Reaction unterworfen.



Wenn man concentrirte alkalische Lösungen von Brenzcatechin mit Chloroform erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit rasch tief dunkel, indem unkrystallisirbare, schwarze Condensationsproducte in grosser Menge entstehen. Will man mittelst der Chloroformreaction einen Aldehydrest COH an Stelle eines Wasserstoffatoms in das Brenzcatechin einführen, so empfiehlt es sich, verdünntere alkalische Lösungen anzuwenden. Wir haben es zweckmässig gefunden, eine Auflösung von 10 Gewichtstheilen Brenzcatechin in 600 Theilen sechzehnprocentiger Natronlauge mit etwa 100 Gewichtstheilen Chloroform fünf bis sechs Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zu erhitzen. Man säuert mit Salzsäure an, lässt erkalten, filtrirt von dem ausgeschiedenen, schwarzen Harze ab, schüttelt mit Aether aus und behandelt die ätherische Lösung in üblicher Weise mit dem primären Natriumsalz der schwefligen Säure. Der aus der Lösung der Doppelverbindung durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Aldehyd kann durch Ausschütteln mit Aether isolirt und durch Umkrystallisiren des Rückstandes der ätherischen Lösung aus siedendem Toluol unschwer im reinen Zustande erhalten werden. Er besitzt alle Eigenschaften des zuerst von Fittig und Remsen²⁾ dargestellten Protocatechualdehyds.

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Toluol und krystallisirt aus Wasser in flachen, glänzenden Nadeln, welche bei 150° schmelzen. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid die bekannte grüne Farbenreaction, welche für alle, beide Phenolhydroxyle unverändert enthaltende Abkömmlinge des Brenzcatechins charakteristisch ist.

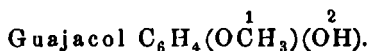
¹⁾ Siehe die in demselben Hefte abgedruckte Mittheilung von F. Tiemann und W. H. Max Müller.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CLIX, 148.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₇	84	60.86	60.51
H ₆	6	4.35	4.62
O ₃	48	34.79	—
	138	100.00	

Mittelst der Chloroformreaction lässt sich aus dem Hydrochinon der Gentisinaldehyd, aus dem Resorcin der β -Resorcylaldehyd und aus dem Brenzcatechin der Protocatechualdehyd darstellen; die Bildung anderer isomerer Dioxybenzaldehyde bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen der Dioxybenzole ist bis jetzt nicht beobachtet worden.



Die von 200 — 204° siedende Fraction der in der vorstehenden Mittheilung erwähnten Guajacolöle, deren Gasvolumgewicht mit dem des Guajacols übereinstimmt, hat sich auch bei der Analyse als reines Guajacol erwiesen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₇	84	67.74	67.65
H ₈	8	6.45	6.76
O ₂	32	25.81	—
	124	100.00	

Die von uns untersuchte Verbindung zeigte ferner genau dieselben Eigenschaften, wie das von dem einen von uns¹⁾ durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Vanillinsäure dargestellte Guajacol.

Das reine Guajacol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Volumgewicht etwas grösser als das des Wassers ist und welche zumal bei Abschluss der Luft sich fast bis zum letzten Tropfen unzersetzt übersieden lässt. Das Guajacol ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, sehr wenig löslich dagegen in Wasser. Es besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, schwachen, aromatischen Geruch. Jod löst sich darin in reichlicher Menge mit rothbrauner Farbe auf. Auch von Schwefel nimmt das Guajacol beim Erhitzen erhebliche Quantitäten auf; beim Erkalten scheidet sich der Schwefel in schönen, gelben Nadeln aus. Das Guajacol ist optisch inactiv.

Eisenchlorid färbt alkoholische Lösungen des Guajacols grün, diese Färbung geht auf Zusatz von Ammoniak und Natriumcarbonat in eine rothviolette über.

Bei dem Vermischen von Guajacol mit concentrirter alkoholischer Kalilauge scheiden sich schneeweisse, seidenglänzende, splessige Krystalle

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1123.

aus. Es entstehen dabei zwei verschiedene Kaliumsalze, welche bereits von Hlasiwetz und Gorup-Besanez eingehend untersucht worden sind.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydrat geht das Guajacol in Brenzcatechin über. Es lässt sich dabei die Bildung tiefgefärbter Condensationsproducte nur schwierig vermeiden; wir haben gewöhnlich auf diesem Wege nur ca. 40 pCt. der berechneten Ausbeute an reinem Brenzcatechin erhalten.



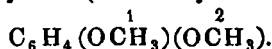
Lässt man alkoholische Lösungen von Brom und Guajacol auf einander einwirken, so bildet sich unter stürmischer Entwicklung von Bromwasserstoffsäure Tribromguajacol, welches beim Verdunsten des Alkohols in gelbbraunen Krystallrosetten zurückbleibt.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Behufs Reinigung wird sie in Eisessig gelöst, aus welcher Lösung durch Wasser ein weisser Niederschlag gefällt wird. Derselbe wird gut gewaschen und darauf mit Wasser ausgekocht, welches davon allerdings nur geringe Mengen aufnimmt. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sich das Tribromguajacol in weissen, seideglänzenden, beim Trocknen sich verfilzenden Nadeln ab, welche bei 102° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C ₇	84	23.27	23.23	23.28	—
H ₅	5	1.38	1.65	1.41	—
Br ₃	240	66.48	—	—	66.28
O ₂	32	8.87	—	—	—
	361	100.00			

Methylguajacol (Dimethylbrenzcatechin)



Diese Verbindung ist bereits von S. Marasse dargestellt worden. Man erhält sie leicht durch sechstündiges Digeriren einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. Guajacol, 1 Mol. Kaliumhydrat und etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl. Man verdunstet den Methylalkohol, zieht den Rückstand mit Aether aus und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünntem Kaliumhydrat, um das unangegriffene Guajacol zu entfernen. Das beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel wird übersiedet.

Man erhält das Dimethylbrenzcatechin so als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 205° unzersetzt siedet, und einen eigenthümlichen, von dem des Guajacols verschiedenen Geruch besitzt.

Gasvolumgewicht

[auf Wasserstoff bezogen]

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
	69	67.9	69.2
Elementaranalyse:			
		Theorie	Versuch
C ₈	96	69.56	69.32
H ₁₀	10	7.25	7.61
O ₂	32	23.19	—
	138	100.00	

Dibromdimethylbrenzcatechin C₈H₂Br₂(OCH₃)(OCH₃).

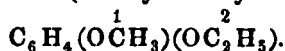
Bromwasser scheidet aus einer alkoholischen Lösung des Dimethylbrenzcatechins ein rothes Oel ab. Man nimmt dasselbe in Aether auf und lässt den Aether aus der Lösung langsam an der Luft verdunsten. Dabei bilden sich allmählich farblose Prismen, welche nach dem Abpressen aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die so gewonnene Verbindung ist Dibromdimethylbrenzcatechin. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol und Ligoïn leicht löslich und lässt sich nur schwierig umkrystallisiren, solange noch ölige Verunreinigungen vorhanden sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₈	96	32.43	32.38	—
H ₈	8	2.70	2.93	—
Br ₂	160	54.06	—	53.88
O ₂	32	10.81	—	—
	296	100.00		

Das von uns untersuchte Dibromdimethylbrenzcatechin schmilzt bei 92—93°. Ein Dibromdimethylbrenzcatechin von ähnlichem, äusserem Habitus ist vor einigen Jahren von K. U. Matsumoto ¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf Veratrumsäure (Dimethylprotocatechinsäure) dargestellt worden. Matsumoto giebt den Schmelzpunkt der von ihm dargestellten Verbindung zu 83—84° an; wir müssen es daher dahingestellt sein lassen, ob beide Körper identisch oder nur isomer sind.

Aethylguajacol (Aethylmethylbrenzcatechin)



Das Aethylguajacol wird in analoger Weise wie das Methylguajacol dargestellt. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssig-

¹⁾ Diese Berichte XI, 137.

keit, welche bei 213° siedet. Wir haben uns damit begnügt, die Zusammensetzung dieser Verbindung durch Bestimmung ihres Gasvolumgewichtes zu controliren.

Gasvolumgewicht

[auf Wasserstoff bezogen]

Berechnet	Gefunden
76	75.65

Guajacolschwefelsaures Kalium $C_6H_4(OCH_3)(OSO_3Ka)$.

Schüttelt man Guajacolkalium in wässriger Lösung mit Kaliumhydrat und Kaliumpyrosulfat, so bildet sich unter gelindem Erwärmen das aetherschwefelsaure Salz des Guajacols. Dasselbe wird der breiigen Masse durch Alkohol entzogen und aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz des vier- bis fünffachen Volumens Aether gefällt. Man erhält das guajacolschwefelsaure Kalium so in Gestalt feiner, weisser Nadeln. Die Verbindung ist sehr unbeständig und zersetzt sich bereits bei 100° , sowie bei längerem Liegen an der Luft. In alkalischer Lösung wird sie weniger leicht verändert.

Elementaranalyse der im luftverdünnten Raum getrockneten Substanz:

	Theorie		Versuch
C ₇	84	34.71	34.39
H ₇	7	2.89	3.01
Ka	39	16.11	—
S	32	13.22	—
O ₅	80	33.07	—
	242	100.00	

Guajacolsulfonsaures Kalium $C_6H_3(OCH_3)(OH)(SO_3Ka)$.

Wenn man gleiche Molecüle von Guajacol und concentrirter Schwefelsäure zusammen erhitzt, bis die Flüssigkeit sich ohne Abscheidung von Oeltropfen klar in Wasser löst, das dickflüssige, roth gewordene Reactionsproduct in Wasser auflöst, die Lösung mit Bariumcarbonat sättigt, filtrirt, die im Filtrat vorhandenen Bariumsalze mit Kaliumsulfat genau zersetzt, und die filtrirte Auflösung der dadurch gebildeten Kaliumsalze eindampft, so hinterbleibt ein röthlich gefärbter Syrup, in welchem allem Anschein nach die Kaliumsalze von zwei verschiedenen Guajacolsulfonsäuren sich befinden.

Kocht man den Syrup nämlich mit 96procentigem Alkohol aus, so geht das Kaliumsalz einer der Sulfonsäuren in Lösung, während eine feste Masse ungelöst zurückbleibt. Das leicht lösliche Kaliumsalz haben wir bis jetzt auf keine Weise zur Krystallisation bringen können, sondern immer nur als Syrup erhalten.

Aus der in absolutem Alkohol unlöslichen festen Masse haben wir dagegen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 60 procentigem Alkohol ein guajacolsulfonsaures Kalium isoliren können, welches wohlausgebildete, durchsichtige, luftbeständige Prismen bildet.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₇	84	34.71	34.44	—	—
H ₇	7	2.89	3.52	—	—
Ka	39	16.11	—	15.99	—
S	32	13.22	—	—	12.81
O ₅	80	33.07	—	—	—
	242	100.00			

Eine wässrige Lösung des beschriebenen guajacolsulfonsauren Kaliums wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt, diese Färbung geht auf Zusatz von verdünntem Ammoniak in eine schmutzig rothe über.

Die nämlichen Reactionen zeigt in noch intensiverer Weise das unkrystallisirbare, in Alkohol leicht lösliche guajacolsulfonsaure Kalium. Versuche in den beiden Guajacolsulfonsäuren die Sulfonsäurereste gegen Cyan- oder Carboxylgruppen auszutauschen, um dadurch einen weiteren Aufschluss über die Constitution dieser Verbindungen zu erhalten, haben bis jetzt zu keinem Ergebniss geführt. Auch die Chloride und Amide der fraglichen Sulfonsäuren haben wir noch nicht darzustellen vermocht.

Acetguajacol $C_6H_4(OCH_3)(OC_2H_5O)$.

Das Acetguajacol ist leicht durch mehrstündiges Erhitzen von Guajacol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zu erhalten. Man giesst das Reactionsproduct behufs Abtrennung des unzersetzten Essigsäureanhydrids in Wasser und unterwirft das nach längerer Zeit ungelöst bleibende Oel der fractionirten Destillation.

Das Acetguajacol ist eine wasserklare Flüssigkeit, welche bei 235—240° siedet. Die Reinheit der Verbindung haben wir wiederum durch die Dampfdichtebestimmung controlirt.

Gasvolumgewicht

[auf Wasserstoff bezogen]

Berechnet	Gefunden
83	82.7

Aldehydabkömmlinge des Guajacols.

K. Reimer und der Eine von uns haben bereits vor längerer Zeit¹⁾ mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Guajacol Vanillin entsteht.

¹⁾ Diese Berichte IX, 424.

Das Vanillin ist ein Abkömmling des Paroxybenzaldehyds und als metamethoxylirter Paroxybenzaldehyd zu bezeichnen, wenn man dieser Beziehung durch den Namen Ausdruck geben will. In allen bis jetzt untersuchten Fällen ist bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen phenolartiger Substanzen, welche nur ein freies Phenolhydroxyl enthalten und in denen das in der Parabeziehung zum Phenolhydroxyl stehende Kohlenstoffatom, sowie eines der beiden in der Orthobeziehung zum Phenolhydroxyl stehenden Kohlenstoffatome mit Wasserstoff verbunden sind, neben der Bildung eines Derivates des Paroxybenzaldehyds auch das Auftreten eines Abkömmlings des Salicylaldehyds constatirt worden. Dass dies auch für die primären Methyläther zweisäuriger Phenole zutrifft, haben A. Parrisius ¹⁾ und der eine von uns erst kürzlich durch einige mit dem Monomethylresorcin angestellte Versuche dargethan. Da das Guajacol den soeben präcisirten Anforderungen entspricht, ist zu erwarten, dass aus demselben bei der Chloroformreaction neben dem Vanillin auch ein Derivat des Salicylaldehyds entstehen wird. Wir haben die Richtigkeit dieser Folgerung durch das Experiment geprüft.

Ebenso wie aus dem Brenzcatechin, bilden sich auch aus dem Guajacol grosse Mengen unkrystallisirbarer Condensationsproducte, wenn man Chloroform auf sehr concentrirte alkalische Lösungen dieser Verbindung einwirken lässt. Es ist nothwendig, mit sehr kleinen Mengen von Guajacol und stark verdünnten Lösungen desselben zu arbeiten, wenn man erträgliche Ausbeuten an Aldehyden erlangen will. Wir haben gewöhnlich nur 5 g Guajacol in Arbeit genommen und dieselben mit 36 g Natriumhydrat, 600 ccm Wasser und 40 g Chloroform ca. 6 Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt. Die aus dem Reactionsproduct durch Ausschütteln mit Aether und Darstellung der Natriumbisulfitdoppelverbindung in üblicher Weise isolirten Aldehyde wurden als röthliche, krystallinische Masse erhalten. Dieselbe riecht deutlich nach Vanillin und gleichzeitig giebt sich die Anwesenheit eines Salicylaldehydabkömmlings in derselben durch die gelbe Farbe zu erkennen, welche die Haut bei Berührung mit dieser Materie annimmt. Bei der Abtrennung des Vanillins von dem fraglichen Derivat des Salicylaldehyds sind wir auf grosse Schwierigkeiten gestossen. Die Scheidung beider Verbindungen ist schliesslich nach folgendem Verfahren gelungen:

β -Metamethoxysalicylaldehyd $C_6H_3(CO^1H)(OH^2)(OCH_3^3)$.

Man bringt das Aldehydgemisch mit Hülfe von wenig siedendem Wasser in einen starkwandigen Rundkolben und lässt in die Flüssig-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2365.

keit einen auf $1\frac{1}{2}$ bis 2 Atmosphären gespannten Dampfstrom eintreten.

Dabei destillirt der gebildete Abkömmling des Salicylaldehyds mit den Wasserdämpfen über, während das Vanillin in dem Kolben zurückbleibt. Man unterbricht die Destillation, sobald im Destillat nur noch wenige Oeltropfen erscheinen, da sonst der flüchtige Aldehyd mit Vanillin verunreinigt wird. Die erstere Verbindung wird dem Destillat durch Aether entzogen. Das beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende gelbe Oel siedet, wenn man die im Destillirkolben vorhandene Luft vorher durch Kohlensäure verdrängt, unzersetzt bei $264-268^{\circ}$.

Der Aldehyd ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

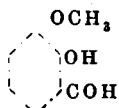
Der Körper besitzt einen Geruch, welcher deutlich an den des Salicylaldehyds erinnert und wird, wie alle bis jetzt untersuchten Abkömmlinge des letzteren durch Alkalilauge und Ammoniak intensiv gelb gefärbt, welche Färbung er auch, wie schon bemerkt, der Haut ertheilt.

Durch Eisenchlorid werden schwach alkoholische Lösungen des Aldehyds grün, mit einem Stich ins Violette gefärbt; selbst verdünnte Lösungen von Ammoniak und kohlensaurem Natrium zerstören diese Färbung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	63.16	63.30	62.98
H ₈	8	5.26	5.61	5.31
O ₃	48	31.58	—	—
	152	100.00.		

Wie ersichtlich, ist der Aldehyd nach der Formel C₈H₈O₃ zusammengesetzt. Seiner Bildung und seinen Eigenschaften nach kann die Constitution desselben nur durch die Formel:



ausgedrückt werden. Er ist daher als Metamethoxysalicylaldehyd zu bezeichnen. Wir nennen ihn β -Metamethoxysalicylaldehyd, um ihn von dem zweiten durch die Theorie angezeigten Metamethoxysalicylaldehyd:



welchen der eine von uns in Gemeinschaft mit W. H. Max Müller¹⁾ aus dem Monomethylhydrochinon dargestellt hat und für welchen wir den Namen α -Metamethoxysalicylaldehyd vorschlagen, zu unterscheiden.

Die Kaliumverbindung des β -Metamethoxysalicylaldehyds krystallisirt aus Alkohol in tief gelben, rosettenartig gruppirten Nadeln, die Ammoniakverbindung wird als gelber, amorpher Niederschlag erhalten, wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung des Aldehyds mit alkoholischem Ammoniak versetzt.

Durch Entmethylierung des β -Metamethoxysalicylaldehyds muss ein sich ebenfalls vom Brenzcatechin ableitender, mit dem Protocatechualdehyd isomerer Aldehyd erhalten werden und durch Oxydation desselben muss man zu einer Dioxybenzoesäure gelangen können.

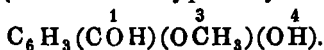
Fünf Dioxybenzoesäuren sind zur Zeit bereits bekannt, nämlich:

- 1) Gentisinsäure²⁾ (Hydrochinoncarbonsäure),
- 2) α -Resorcylsäure³⁾,
- 3) β -Resorcylsäure,
- 4) γ -Resorcylsäure,
- 5) Protocatechusäure.

Mit der obigen Dioxybenzoesäure würde mithin die letzte der von der Theorie angezeigten sechs Dioxybenzoesäuren bekannt werden.

Wir haben noch nicht Zeit gefunden, die Abkömmlinge des β -Metamethoxysalicylaldehyds eingehend zu untersuchen und hoffen, darauf später zurückkommen zu können.

Vanillin (Metamethoxyparoxybenzaldehyd)



In der Flüssigkeit, aus welcher der β -Metamethoxysalicylaldehyd durch überhitzten Wasserdampf abdestillirt wurde, ist das aus dem Guajacol entstandene Vanillin enthalten. Dasselbe wird der Lösung durch Aether entzogen und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Da die Bildung des Vanillins aus Guajacol noch nicht durch analytische Zahlen belegt worden ist, führen wir die folgenden von uns ermittelten Werthe an:

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₈	96	63.16	63.00	63.13
H ₈	8	5.26	5.43	5.53
O ₃	48	31.58	—	—
	152	100.00.		

¹⁾ Siehe die in demselben Hefte erschienene Mittheilung.

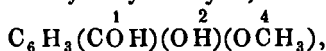
²⁾ Ibid.

³⁾ Bezüglich der Resorcylsäuren siehe auch die citirte Mittheilung von F. Tie-
mann und A. Parrisius.

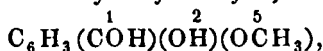
Die Eigenschaften des Vanillins sind zu bekannt, als dass wir darauf an dieser Stelle nochmals einzugehen brauchten; wir erwähnen nur noch, dass das reine Vanillin bei Abschluss der Luft bei 285° unzersetzt siedet und dass seine wässrige Lösung ebenso wie die wässrige Lösung des reinen Paroxybenzaldehyds durch Eisenchlorid wenig intensiv, aber doch deutlich blauviolett gefärbt wird.

Von den zehn durch die Theorie angezeigten methoxylirten, hydroxylirten Benzaldehyden sind somit zur Zeit sechs bekannt, nämlich:

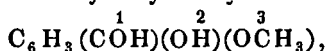
- 1) Paramethoxysalicylaldehyd¹⁾



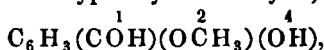
- 2) α -Metamethoxysalicylaldehyd²⁾



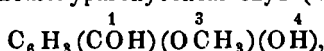
- 3) β -Metamethoxysalicylaldehyd



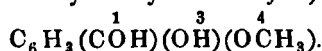
- 4) Orthomethoxyparoxybenzaldehyd³⁾



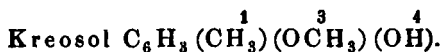
- 5) Metamethoxyparoxybenzaldehyd (Vanillin)



- 6) Paramethoxymethoxybenzaldehyd⁴⁾ (Isovanillin)



Die letztere Verbindung ist noch nicht eingehend untersucht worden.



Die zwischen 220—224° siedende Fraction der Guajacolöle, welche das Gasvolumgewicht des Kreosols zeigt, erwies sich auch bei der Elementaranalyse als reines Kreosol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	69.57	69.71
H ₁₀	10	7.25	7.49
O ₂	32	23.18	—
	138	100.00.	

Die Eigenschaften des aus den Guajacolölen isolirten Kreosols stimmen mit denen überein, welche das von N. Nagai und dem

¹⁾ F. Tiemann und A. Parrisius. Diese Berichte XIII, 2866.

²⁾ Siehe die in demselben Hefte abgedruckte Mittheilung von F. Tiemann und W. H. Max Müller.

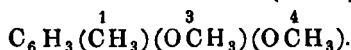
³⁾ F. Tiemann und A. Parrisius. Die oben citirte Mittheilung.

⁴⁾ Siehe F. Tiemann und W. Will, diese Berichte XIV, 968.

Einen von uns¹⁾ aus α -Homovanillinsäure dargestellte Kreosol besitzt. In seinem Aussehen und seinem Verhalten gegen Reagentien unterscheidet das Kreosol sich kaum von dem Guajacol.

Das Kreosol ist eine farblose, stark lichtbrechende, dickliche Flüssigkeit, welche sich namentlich bei Abschluss der Luft vollständig unersetzt übersieden lässt, in Berührung mit der Luft aber etwas leichter als das Guajacol eine hellgelbe Färbung annimmt. Das Kreosol ist in Wasser nur wenig löslich, mit Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig aber in jedem Verhältniss mischbar. Gegen Eisenchlorid, sowie gegen Eisenchlorid und Ammoniak verhalten sich alkoholische Lösungen des Kreosols genau ebenso wie die entsprechenden Lösungen von Guajacol. Auch das Kreosol besitzt einen nur schwachen, aber angenehmen, aromatischen Geruch. Bei der Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure, sowie beim Schmelzen mit Kaliumhydrat entsteht aus dem Kreosol Homobrenzcatechin. Diese Substanz verdient eine nähere Untersuchung, wozu wir bis jetzt leider nicht die genügende Zeit haben finden können. Das Kreosol ist optisch inactiv. Bei dem Vermischen von Kreosol mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Kaliumhydrat scheidet sich in glänzenden, weissen Schuppen das mit 2 Mol. Wasser krystallisirende, bereits von Hlasiwetz²⁾ analysirte Kaliumsalz des Kreosols $\text{KC}_8\text{H}_9\text{O}_2 + 2\text{aq}$ aus. Die in Lösung bleibenden Antheile dieses Salzes sind durch Zusatz von Aether fast vollständig ausfällbar.

Dimethylhomobrenzcatechin (Methylkreosol)



Diese Verbindung ist bereits von B. Mendelssohn und dem einen von uns³⁾ dargestellt, aber früher nicht analysirt worden. Sie lässt sich genau ebenso wie der Methyläther des Guajacols, d. i. durch Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. Kreosol, 1 Mol. Kaliumhydrat und etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl u. s. f. im reinen Zustande erhalten. Das Dimethylhomobrenzcatechin siedet bei 214 bis 218° und besitzt in auffallender Weise den Geruch der aus den rohen sauren Holztheerölen abgeschiedenen indifferenten Oele:

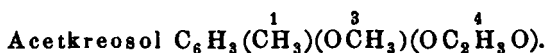
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	71.05	71.14
H ₁₂	12	7.90	8.27
O ₂	32	21.05	—
	152	100.00.	

¹⁾ Diese Berichte X, 206.

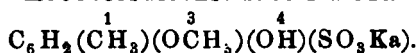
²⁾ Ann. Chem. Pharm. CVI, 349.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1186.



Diese Verbindung ist von B. Mendelsohn und dem einen von uns¹⁾ dargestellt worden. Sie unterscheidet sich in ihren Eigenschaften kaum von dem Acetguajacol.

Kreosolsulfonsaures Kalium



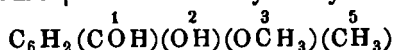
Wenn man Kreosol mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser kein Oel mehr abscheidet, so erhält man eine braune Lösung, in welcher sich eine Kreosolsulfonsäure befindet. Man stellt in der bei der Bereitung des guajacolsulfonsauren Kaliums beschriebenen Weise zuerst das Bariumsalz dar und dampft die Lösung des letzteren zur Trockne. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rückstandes aus 80procentigem Alkohol lässt sich das kreosolsulfonsaure Kalium in weissen, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallwarzen erhalten. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	37.50	—
H ₉	9	3.52	—
Ka	39	15.23	15.10
S	32	12.50	12.51
O ₅	80	31.25	—
	256	100.00.	

Ob aus dem Kreosol ebenso wie aus dem Guajacol bei der Einwirkung von Schwefelsäure verschiedene Sulfonsäuren entstehen, haben wir bis jetzt mit Sicherheit nicht entscheiden können. Das beschriebene kreosolsulfonsaure Kalium ist ohne Zweifel identisch mit einem Salz, welches M. Biechele²⁾ bereits vor mehreren Jahren dargestellt hat.

Metahomo-β-metamethoxysalicylaldehyd³⁾



Das Kreosol ist, wie mehrfach erwähnt wurde, ein parahydroxyirtes, metamethoxylires Toluol. In dieser Verbindung ist das in der Parabeziehung zu dem Phenolhydroxyl befindliche Kohlenstoffatom

¹⁾ Diese Berichte X, 58.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CLI, 112.

³⁾ Stellungen wie immer auf die Aldehydgruppe bezogen.

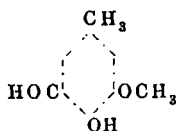
nicht mit Wasserstoff, sondern mit einer Methylgruppe verbunden. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen sollte daher aus Kreosol mittelst der Chloroformreaction nur ein Monaldehyd und zwar ein Derivat des Salicylaldehyds darzustellen sein. Wir haben die Richtigkeit auch dieser Folgerung durch den Versuch geprüft.

Aus Kreosol erhält man, wenn es in alkalischer Lösung genau ebenso mit Chloroform behandelt wird, wie wir dies für das Guajacol beschrieben haben, einen braunen, öligen Aldehyd. Unterwirft man denselben der Destillation in einem Strom auf etwa $2\frac{1}{2}$ Atmosphären gespannter Wasserdämpfe, so gehen in das Destillat gelbe Oeltropfen über, welche durch Ausschütteln mit Aether isolirt werden und bei Abschluss der Luft bei $270-275^{\circ}$ unzersetzt übersieden. Die so dargestellte Verbindung besitzt alle Eigenschaften der Salicylaldehyd-derivate, ihr Geruch erinnert deutlich an den des Salicylaldehyds, sie färbt die Haut gelb und wird ihrerseits durch Ammoniak und Alkalilaugen intensiv gelb gefärbt. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether löslich. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	65.06	64.96
H ₁₀	10	6.02	6.36
O ₃	48	28.92	—
	166	100.00	

Die fragliche Verbindung kann den Ergebnissen der vorstehenden Analyse, sowie ihrer Bildungsweise und ihren Eigenschaften nach, nur nach der Formel:



constituirt sein; wir haben sie aus diesem Grunde als Metahomomethoxybenzaldehyd bezeichnet.

In der Flüssigkeit, aus welcher dieser Aldehyd abdestillirt worden war, haben wir stets einen stark nach Vanillin riechenden Abkömmling auch des Paroxybenzaldehyds gefunden. Wir sind dadurch zunächst zu der Vermuthung geführt worden, dass das von uns verarbeitete aus dem Holztheer dargestellte Kreosol, neben dem eigentlichen Kreosol, dem parahydroxylierten, methoxylierten Toluol, noch isomere Verbindungen enthalte, aus denen Homovanilline entstanden seien. Aber der fragliche Abkömmling des Paroxybenzaldehyds hat

sich bei genauer Prüfung durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse u. s. w. stets als Vanillin zu erkennen gegeben.

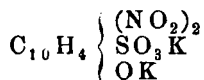
Da nun nicht wohl anzunehmen ist, dass bei der Chloroformreaction eine Methylgruppe durch eine Aldehydgruppe ersetzt werde, so bleibt keine andere Erklärung für den angegebenen Befund übrig, als dass das von uns verarbeitete Kreosol noch kleine Mengen von Guajacol enthalten habe, obschon diese Verunreinigung sich darin weder durch die Gasvolumengewichtsbestimmung noch durch die Elementaranalyse hat nachweisen lassen.

Guajacol und Kreosol scheint man demnach selbst durch eine bis zur Erschöpfung getriebene fractionirte Destillation nicht vollständig voneinander trennen zu können.

389. Paul Lauterbach: Ueber die Sulfosäure des Binitronaphtols.

(Eingegangen am 11. August.)

Die badische Anilin- und Soda-Fabrik bringt seit einiger Zeit einen von Hrn. H. Caro entdeckten Farbstoff in den Handel. Derselbe führte den Namen Naphtolgelb S. und seine Darstellungsweise ist ausführlich in dem deutschen Reichspatente der genannten Fabrik vom 28. December 1879 beschrieben. Dieser Farbstoff hat folgende Zusammensetzung:



und ist daher das Kalisalz einer Sulfonsäure des Binitronaphtols. Diese Sulfonsäure besitzt in erhöhtem Masse die werthvoll färbenden Eigenschaften des Naphtalingelbs (Binitronaphtol). Durch den Eintritt der Sulfongruppe ist die Flüchtigkeit beim Dämpfen aufgehoben und hat der Farbstoff die Eigenschaft erhalten, sich inniger mit der Faser zu vereinigen. Dieselbe Thatsache hat bekanntlich bei den Azofarben gleichfalls zur Anwendung der Sulfonsäuren geführt.

Im Auftrage von Hrn. Professor Graebe habe ich das Naphtolgelb als Ausgangspunkt zur Darstellung von Derivaten benutzt, die analog denen des Naphtalingelbs entstehen.

Nach dem oben erwähnten Patent wird α -Naphtol durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in eine Trisulfonsäure verwandelt. Dieselbe bildet ein in Wasser leicht lösliches, gut krystallisirendes Kalisalz, welches der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_4\{(\text{SO}_3\text{K})_3\text{OK}\}$ entsprechend zusammengesetzt ist. Verschiedene Salze sowie die schwierig in feinen Nadelchen krystallisirende freie Säure werde ich später beschreiben.