


318. P. de Chambrier: Ueber die angebliche Bildung von Orthokresol aus Parahomosalicylsäure.


(Eingegangen am 27. Juni.)

Ausser den allgemein bekannten und unzweifelhaften Fällen sogenannter intramolecularer Umlagerungen bei Benzolderivaten scheinen, wenigstens nach gewissen Literaturangaben, auch noch einige weniger bekannte Beispiele hierfür zu existiren. Einige aromatische Oxy-säuren, welche durch Erhitzen mit Salzsäure auf hohe Temperaturen normal in Kohlensäure und die entsprechenden Phenole gespalten werden, sollen nämlich durch Destillation mit Kalk nicht in dieselben, sondern in stellungsisomere Phenole übergeben. Vor Allem entstehe nach Oscar Jacobsen¹⁾ aus Parahomosalicylsäure oder sogen.



α -Kresotinsäure CH_3  OH durch Salzsäure bei etwa 200° zwar Parakresol, aber auffallender Weise durch Destillation mit Kalk Orthokresol; desgleichen nach Reuter²⁾, aus Xylenolcarbonsäure,



C H_3  OH, unter gleichen Bedingungen nicht das entsprechende



Orthoxylenol, sondern asymmetrisches Metaxylenol.

Derartige abnorme Reactionen hätten die nur durch einen sehr merkwürdigen Platzwechsel der Methylgruppen, vielleicht aber auch durch Verschiebungen zwischen den dem Benzol angehörenden Kohlenstoffatomen innerhalb des Ringes erfolgen können. Von diesen Gesichtspunkten aus unternahm ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hantzsch die nochmalige Untersuchung dieser Verhältnisse. Die α -Kresotinsäure war Hrn. Prof. Hantzsch durch Hrn. Dr. C. Kolbe in grosser Menge freundlichst zur Verfügung gestellt worden, wofür letzterem auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Diese aus *p*-Kresolnatrium und Kohlendioxyd fabricirte Säure war vollkommen rein; die ersten wie die letzten Krystallisationen schmolzen scharf bei 149°.

Die Säure wurde nun mit Kalk eingedampft, getrocknet und destillirt, und zwar bei wiederholten Versuchen sowohl mit der berechneten, als auch der doppelten, bezw. drei- und vierfachen Menge. Das Destillat, das günstigsten Falles reichlich 25 pCt. vom Gewichte der Säure ausmachte, wurde mit Wasserdampf destillirt, mit Potasche gewaschen und getrocknet. Es siedete nicht völlig constant; einmal ging die Hauptmenge bei 187—191°, ein anderes Mal gegen 193° unter 719 mm Druck über, während gleichzeitig reines Parakresol bei

¹⁾ Diese Berichte 11, 377.

²⁾ Diese Berichte 11, 30.

190—191° destillirte. Der corrigirte Sdp. des letzteren ist bekanntlich 198°, der des Orthokresols 188°. Im Kältegemisch wurde die Flüssigkeit theilweise fest und zwar der höher siedende Antheil vollständiger, als der niedriger siedende. Die abgepresste Masse schmolz bei 34—35°, also fast wie Parakresol (36°). Schon hierdurch war nachgewiesen, dass zum mindesten der Hauptmenge nach das normale Product der Parareihe entstanden war. Allein das von O. Jacobsen so erhaltene Phenol gab »beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd keine Spur von Paraoxybenzoesäure, sondern ausschliesslich Salzsäure«. Diese Angabe konnte ich in keiner Weise bestätigen, so oft ich auch die Kalischmelze ausführte.

Gleichviel ob mit der Hauptfraction oder mit dem Vorlauf, der doch gerade das Orthokresol hätte enthalten sollen, gearbeitet wurde, oder ob die unangegriffen gebliebenen Antheile der Phenole nochmals in gleicher Weise behandelt wurden, stets gingen bei Destillation der angesäuerten wässrigen Lösung nur so geringe Spuren einer flüchtigen Säure über, dass in der Regel nicht einmal deren Schmelzpunkt bestimmt werden konnte. Einmal war eine Spur Benzoesäure, ein anderes Mal eine Spur unangegriffener Kresotinsäure, nie aber auch nur die kleinste Menge Salicylsäure nachweisbar. Die gebildete Säure war vielmehr mit Wasserdampf nicht flüchtig und wie zu erwarten, Paraoxybenzoesäure. Von derselben waren 50—60 pCt. entstanden.

Reines Parakresol verhielt sich bei dieser Operation völlig gleich, während aus einer absichtlich zugefügten kleinen Menge Orthokresol ganz deutlich neben Paraoxybenzoesäure Salicylsäure entstanden war.

Zum Ueberfluss wurde auch noch die Methode von Baumann¹⁾ — Trennung der beiden Kresole in Form der Baryumsalze ihrer Sulfosäuren — sowie diejenige von Noelting²⁾ — Ueberführung in Azoderivate, bez. in das in Alkali unlösliche Benzol-azo-Orthokresol — angewandt; wie zu erwarten, ohne Erfolg. Immerhin war das durch die Kalkdestillation aus α -Kresotinsäure gebildete Product, wie sein Verhalten bei der Destillation und beim Erstarren bewies, ein nicht völlig reines Parakresol. Der den Siede- und Schmelzpunkt herabdrückende Begleiter ist jedoch nichts anderes als Phenol; denn bei dem eben erwähnten Noelting'schen Verfahren wurde, freilich nur in sehr geringer Menge, das bei 148° schmelzende Benzolazophenol erhalten; desgleichen bei vorsichtiger Bromirung besonders der von der Kalischmelze nicht angegriffenen Antheile, neben verschiedenen Bromderivaten des Parakresols, auch das bei 55° schmelzende Dibromphenol.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, 185.

²⁾ Diese Berichte 17, 351.

Damit ist also nachgewiesen, dass aus *p*-Homosalicylsäure durch Destillation mit Kalk keine Spur von Orthokresol, sondern, wie zu erwarten, Parakresol entsteht, welches nur von etwas Phenol begleitet wird. Letzteres bildet sich wahrscheinlich dadurch, dass der Aetzkalk, ähnlich wie das Aetzkali, nur in viel geringerem Betrage, auch oxydirend wirkt, d. i. die Kresotinsäure in Oxyisophtalsäure verwandelt, welche dann in Kohlendioxyd und Phenol zerfällt.

Die Angabe O. Jacobsen's, dass Orthokresol entstehe, hätte vielleicht folgendermaassen erklärt werden können: Die von ihm verwandte Kresotinsäure war aus α -Metaxylenol, $C_6H_3(OH)_1(CH_3)_2(CH_3)_4$, gewonnen worden, hätte also möglicherweise die isomere Säure $C_6H_3(OH)_1(CH_3)_2(COOH)_4$ enthalten und aus dieser Orthokresol erzeugen können. Allein bei der von uns ebenfalls ausgeführten Kalischmelze reinen α -Metaxylenols — aus reinem α -Metaxylydin nach Noelting¹⁾ erhalten und constant bei 206° siedend — wurde als mit Wasserdämpfen flüchtige Säure einzig α -Kresotinsäure, als unflüchtig ein Gemisch von Oxyisophtalsäure und Paraoxybenzoësäure erhalten, welche letztere aus ersterer secundär durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstanden sein muss. Es bleibt also unaufgeklärt, wodurch der nunmehr berichtigte Irrthum entstanden sein könnte; fest steht aber, dass sich Orthokresol unter keinen Bedingungen bildet. Damit dürfte wohl auch die eingangs erwähnte Angabe, dass aus der vom α -Orthoxylenol derivirenden Carbonsäure durch Destillation mit Kalk α -Metaxylenol entstehe, schwerlich aufrecht erhalten werden können. Das fragliche Product wird jedenfalls ein etwas unreines Orthoxylenol gewesen sein, dessen Identificirung auch dadurch erschwert werden musste, dass die sechs Xylenole überhaupt erst viel später scharf charakterisirt worden sind.

Zürich, chem. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

319, Otto N. Witt: Ueber einige neue Laboratoriumsapparate.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Bei der Ausführung verschiedener Arbeiten hat sich im hiesigen Laboratorium das Bedürfniss nach gewissen Hilfsmitteln herausgestellt, welche jeweilen für den betreffenden Zweck neu construiert wurden, sich aber bei weiterem Gebrauch als vielfach verwendbar erwiesen haben. In der Hoffnung, dass dieselben auch anderen Fachgenossen sich nützlich zeigen mögen, erlaube ich mir dieselben hiermit zu beschreiben.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2674.