dieser Körper im voraus angedeutet wird. Geht man endlich vom gechlorten Aethyläther zum gechlorten Methyläther und zu anderen gechlorten Aethern über, so eröffnet sich die Aussicht, in wiefern es gelingt, die Schwierigkeiten der Ausführung zu überwinden, fast alle erdenklichen Alkohole aus der Gruppe der Fettkörper, und zwar sowohl die normalen als die mit ihnen isomeren, durch Synthese hervorzubringen.

Ich behalte mir die Fortsetzung meiner Untersuchungen in der angedeuteten Richtung vor und werde die theils schon gewonnenen, theils noch zu erhaltenden Resultate successive zur Veröffentlichung bringen.

Untersuchungen aus der Anisgruppe.

1. Synthese der Anissäure und einer mit ihr homologen Säure ;

von Dr. A. Ladenburg *).

Es existiren drei Säuren, welche 1 Atom Sauerstoff mehr enthalten als Benzoësäure, nämlich : *Oxybenzoësäure*, *Salicylsäure* und *Paraoxybenzoësäure*. Sie schliessen sich durch vielerlei Reactionen eng an die Benzoësäure an und kann man sie aus dieser durch Vertretung eines Wasserstoffs durch OH entstanden denken.

Die *Anissäure*, welche ihrer rohen Formel nach als diesen Säuren homolog erscheint, kann ihren Eigenschaften nach

*) Der belg. Academie mitgetheilt den 3. Februar 1866.

nicht so aufgefaßt werden; sie erscheint vielmehr als eine ätherartige Verbindung. Schon die Bildung von Anisol bei der Destillation des anissauren Baryts *) scheint eine solche Auffassung zu rechtfertigen, welche wohl zuerst von Kolbe **) ausgesprochen wurde. Saytzeff's Versuche ***), der durch Behandlung der Anissäure mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl und Paraoxybenzoësäure erhielt, können als Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht betrachtet werden. Trotzdem war durch diese Reaction die Constitution der Anissäure nicht vollständig festgestellt, da, wie die folgenden Versuche zeigen, die Paraoxybenzoësäure (ebenso wie die ihr isomeren Säuren) *zwei* durch Metalle oder Alkoholradicale leicht ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Es bleibt daher noch zu bestimmen übrig, *welches* der beiden Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt ist. Zur Entscheidung dieser Frage muß man die Natur dieser zwei ungleichwerthigen Atome näher in's Auge fassen.

Bildung und Zersetzung der drei Oxybenzoësäuren berechtigen bei allen zu der Annahme der drei Radicale C_6H_4 , C_6H_3 und OH . Die drei Säuren stehen daher zur Benzoësäure in derselben Beziehung wie die Milchsäure zur Propionsäure :

Wie bei der Milchsäure gehört das eine der typischen Wasserstoffatome der Oxybenzoësäuren der Gruppe C_6H_3

*) Diese Annalen XLI, 69.

**) Lehrbuch der org. Chemie II, 135.

***) Diese Annalen CXXVII, 129.

an und verhält sich daher wie der basische Wasserstoff der Benzoësäure, während das zweite Atom typischen Wasserstoffs der Gruppe OH angehört : dieses spielt in den Oxybenzoësäuren die Rolle, welche den basischen Wasserstoff der Phenylsäure characterisirt; es hat daher ein von dem zweiten typischen Wasserstoffatom der Milchsäure verschiedenes Verhalten, da dieses die Eigenschaften der Alkohole beibehalten hat.

Diese Betrachtung zeigt, dafs der Unterschied zwischen den zwei typischen Wasserstoffatomen in den Oxybenzoësäuren geringer ist als der, welchen man bei den Untersuchungen über Glycolsäuren wahrgenommen hat, da sich die Eigenschaft der Phenylsäure, leichter salzartige Verbindungen zu bilden als die wahren Alkohole, in ihren Derivaten noch vorfindet. Hieraus kann man sich erklären, warum salicylsaures Kali bei Behandlung mit Kali ein zweibasisches Salz (kaliumsalicylsaures Kali) bildet, während dieselbe Reaction für die Milchsäure noch nicht beobachtet wurde. Aus demselben Grunde kann man sich Rechenschaft darüber geben, dafs aus Gaultheriaöl, welches nach Gräbe's *) Untersuchungen als der wahre salicylsäure Methyläther betrachtet werden mufs, bei Behandlung mit Metalloxyden Salze entstehen.

Aehnliche Thatsachen werden in den folgenden Versuchen für die Paraoxybenzoësäure nachgewiesen, und behalte ich mir vor, in einer spätern Mittheilung zu zeigen, dafs auch die Oxybenzoësäure ähnliche Eigenschaften besitzt.

Was die Isomerie der drei Säuren : Oxybenzoësäure, Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure betrifft, so kann man sich darüber Rechenschaft geben, wenn man mit Kekulé **)

*) Diese Annalen CXXXVI, 124.

**) Daselbst CXXXVII, 150.

annimmt, daß die beiden Radicale CO_2H und OH verschiedenen gegen einander gestellt sind.

Ich habe oben behauptet, daß die Untersuchungen von Saytzeff nicht erlauben zu bestimmen, welches der beiden typischen Wasserstoffatome der Paraoxybenzoësäure durch Methyl vertreten ist, denn bei der benutzten Reaction würde Jodmethyl entstanden sein, welchen Platz auch das Methyl in der Anissäure gehabt hätte. Uebrigens scheinen einige Eigenschaften der Anissäure darauf hinzuweisen daß das Methyl den Wasserstoff der Gruppe OH vertritt: besonders die stark saure Reaction und die schwierige Verseifbarkeit derselben.

Die Synthese der Anissäure schien mir trotzdem einiges Interesse darzubieten, da durch dieselbe die Frage über die Stellung des Methyls endgültig entschieden werden konnte.

Die zu den Versuchen benutzte Paraoxybenzoësäure war aus Anissäure dargestellt und werde ich in der folgenden Mittheilung die Methoden beschreiben, welche ich zur Gewinnung beider Säuren befolgt; das paraoxybenzoësaure Kali wurde durch Neutralisation der Säure mit der theoretischen Menge von kohlensaurem Kali erhalten. Obgleich es in Wasser sehr löslich ist, so läßt es sich doch leicht in kleinen Tafeln krystallisirt erhalten, die, wie es scheint, dem klinorhombischen System angehören. Das bei 100°C. getrocknete Salz entspricht der Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{KO}_3$, wovon ich mich durch eine Analyse überzeugt habe.

Dieses Salz geht bei der Behandlung mit Kali in das zweibasische Salz über; da dieses jedoch schwierig rein zu erhalten ist, so habe ich mich mit dessen Eigenschaften nicht weiter beschäftigt. Seine Existenz wird übrigens durch die Behandlung desselben mit Jodmethyl bewiesen; es entsteht dabei der Paraoxybenzoësäure - Dimethyläther, oder besser

methylparaoxybenzoësaures Methyl. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich :

Zur Darstellung des Aethers habe ich die theoretischen Mengen von paraoxybenzoësaurem Kali, von Aetzkali und Jodmethyl in einem zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wird nach Beendigung der Reaction mit Wasser behandelt, wobei sich ein Oel abscheidet, das sich leicht in Aether löst; nach dem Verdunsten desselben bleibt es als krystallinischer Körper zurück. Es hat die Zusammensetzung des Paraoxybenzoëssäure-Dimethyläthers. Ich werde die Eigenschaften desselben in der folgenden Mittheilung beschreiben und begnüge mich damit, einstweilen die Zersetzung desselben durch Basen anzugeben. Durch längeres Kochen mit einer concentrirten Lösung von Kali löst es sich unter Bildung eines Kalisalzes auf, aus dem sich durch Salzsäure eine in Wasser schwerlösliche Säure abscheiden läßt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man sie rein. Sie krystallisirt in Nadeln, ganz ähnlich wie Anissäure, sublimirt bei ziemlich hoher Temperatur und schmilzt bei 175° , was mit den Angaben über den Schmelzpunkt der Anissäure zusammenfällt.

Eine Analyse, welche nach der von mir früher angegebenen Methode *) ausgeführt wurde, gab folgende Resultate :

	berechnet	gefunden
8 C	63,17	63,46
8 H	5,26	5,44
3 O	31,57	—

Dabei war **) :

*) Diese Annalen CXXXV, 1.

**) Siehe die Bezeichnungen diese Annalen CXXXV, 16.

$a = 0,1156$; $b = 1,5437$; $A = 0,2690$; $n = 3$; $t = 62,1$;

$t_1 = 84,1$; $nt - t_1 = 152,2$; $\alpha = 0,005140$.

Der Procentgehalt p des jodsauren Silbers an Sauerstoff wurde gefunden zu 16,80.

Das Silbersalz der neuen Säure erhält man durch Fällung des neutralen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber. Es ist ein weißer käsiger Niederschlag, der in heißem Wasser gelöst beim Erkalten in Nadeln krystallisirt.

Die Silberbestimmung gab folgende Zahlen :

Angewandte Substanz = 0,4006; AgCl = 0,2163; Ag = 0,0034.

	berechnet	gefunden
Ag	41,70	41,48.

Es war nach der Formel $C_8H_7AgO_3$ berechnet.

Durch die Verseifung des Paraoxybenzoësäure-Dimethyläthers tritt also nur *Eins* der beiden im Aether enthaltenen Radicale Methyl aus, und es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß dies das der Gruppe CO_2H angehörige ist. Die neue Säure muß daher als *Methylparaoxybenzoësäure* angesehen werden, und beweisen, wie mir scheint, die oben angegebenen Thatsachen, daß dieselbe mit *Anissäure* identisch ist. Die Constitution der Anissäure ist daher jetzt vollständig festgestellt und es ist außerdem die Synthese derselben möglich, da die Paraoxybenzoësäure aus Toluol *) und dieses aus Benzol **) erhalten werden kann.

Es schien mir interessant, eine der Anissäure homologe Säure : die *Aethylparaoxybenzoësäure*, darzustellen. Es gelingt dies sehr leicht nach der oben für Methylparaoxybenzoësäure angegebenen Methode : man braucht nur statt Jodmethyl Jodäthyl anzuwenden. Durch die Verseifung des Paraoxybenzoësäure-Diäthyläthers, den ich in einer späteren Mittheilung beschreiben will, entsteht die neue Säure. Die-

*) Fischer, diese Annalen CXXVII, 137.

**) Tollens und Fittig, diese Annalen CXXXI, 303.

selbe ist in Wasser noch schwerer löslich als Anissäure; beim Erkalten einer Lösung in siedendem Wasser krystallisiert sie in Nadeln, welche grofse Aehnlichkeit mit Anissäure zeigen. Sie sublimirt ohne Zersetzung; ihr Schmelzpunkt liegt bei 195° C.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung dieser Säure, welche durch die Oxydation derselben mit jodsaurem Silber und Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt wurde, gab folgende Zahlen :

Es war :

$$a = 0,1069; b = 1,4898; A = 0,2556; n = 3, t = 54,3; \\ t_1 = 34,5; nt - t_1 = 128,4; \alpha = 0,005140; p = 16,80.$$

	berechnet	gefunden
9 C	65,06	65,21
10 H	6,02	6,22
3 O	28,92	—

Diese Versuche sind im Laboratorium des Herrn Prof. Kekulé ausgeführt.

Gent, im Februar 1866.

2. Ueber einige Derivate der Paraoxybenzoesäure;

von Dr. A. Ladenburg und Dr. A. Fitz*).

Die folgenden Versuche sollen dazu dienen, die in der vorhergehenden Notiz enthaltenen Resultate zu vervollständigen. Es wurde dort mitgetheilt, wie man aus der Paraoxy-

*) Der belg. Academie den 7. April 1866 mitgetheilt.