

ungleichwerthig vorausgesetzt, während trotzdem nach Carius nur 3 isomere Substitutionsproducte  $C_6H_4AB$  möglich sind.

Diese Formeln sind daher nicht annehmbar, so lange wir Kekulé's Hypothesen aufrecht erhalten können, für welche wir freilich nur negative Gründe besitzen, während Jungfleisch's Versuche mit der Annahme eines symmetrischen Benzolkerns in Widerspruch stehen. Schon seit lange hatte ich die Absicht, dafür positive Beweise beizubringen, in dem ich ein Element oder Radikal den verschiedenen Wasserstoffatomen des Benzols substituiren und die erhaltenen Verbindungen unter einander vergleichen wollte. Ein solcher Transport einer Atomgruppe von einem chemischen Ort nach dem andern ist nicht immer ausführbar, doch läßt er sich in einer Körpergruppe wenigstens theilweise erreichen, bei den Phenolen, Brombenzolen etc. Dem bekannten Phenol entspricht das Brombenzol, welches nach Kekulé in gewöhnliche Benzoëssäure übergeführt werden kann. In den 3 Oxybenzoëssäuren steht daher das OH an 3 andern Plätzen, als im Phenol. Sind die daraus darstellbaren Phenole untereinander und mit dem ersten identisch, so wüßten wir, daß von den 6 H des Benzols wenigstens 5 einander gleichwerthig sind, da Hübner's Versuche, wie ich kürzlich zeigte, die Annahme rechtfertigen, wonach im Benzol einem Kohlenstoffatom 2 symmetrisch gestellte Wasserstoffatome entsprechen, d. h. es giebt noch eine Oxybenzoëssäure, in welcher aber das OH einen andern Wasserstoff vertritt.

Leider fand ich bisher keine Zeit, die hierher gehörigen Versuche auszuführen, und als ich nun damit beginnen wollte, erfuhr ich, daß in zwei Laboratorien vergleichende Phenolstudien im Gange sind. Ich habe deshalb auf mein Vorhaben verzichtet und erwarte das Resultat dieser, wie mir scheint, sehr wichtiger Untersuchungen.

## 90. L. Henry: Zur Geschichte der Salicylverbindungen.

In einer früheren Mittheilung habe ich die Producte der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Salicylaldehyd kennen gelehrt. Es war vorauszusehen, daß der fünffach Bromphosphor ebenso wirken würde; es wurden verschiedene gebromte Producte erhalten, als ich das Phosphorbromid  $PBr_5$  auf den Salicylaldehyd, die Salicylsäure und Salicylsäuremethyläther wirken ließ. Die Gesetzmäßigkeiten, welche im Voraus angenommen wurden, sind durch die Versuche nicht bestätigt worden. Das Phosphorpentabromid verhält sich, entgegen seiner Zusammensetzung, wie ein Gemisch von dreifach Bromphosphor  $PBr_3$  und Brom, indem es hauptsächlich gebromte Körper giebt.

Das Pentabromür wirkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig

auf Salicylaldehyd, wenn auch nicht so stark als das Pentachlorür, unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim Behandeln mit Wasser entsteht eine feste, violette, in Wasser unlösliche Masse, welche durch Thierkohle leicht entfärbt wird und aus Aether in zu Büscheln gruppirten, gezähnten Flitterchen oder Blättchen krystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 98—99°, ihre alkoholische Lösung färbt sich beim Zusatz von Eisenchlorid violett. Diese Substanz ist der Monobromsalicylaldehyd; ich habe 39,97 % gefunden, während die Formel  $C_6H_3Br \begin{cases} OH \\ CHO \end{cases}$  39,80 % verlangt.

Auf ein Molekül Salicylsäure liefs ich 2 Moleküle Phosphorbromid  $PBr_5$  wirken; in der Kälte fand keine Einwirkung statt, es mußte gelinde erwärmt werden, bis Bromwasserstoff entwich. Die wieder erkaltete rothe Flüssigkeit wurde mit Wasser behandelt und lieferte außer einer geringen Menge nadelförmiger Krystalle eine dicke ölige Flüssigkeit, welche schnell fest ward.

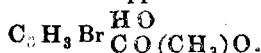
Ward diese Masse in Aether oder Alkohol gelöst und das Lösungsmittel durch Abdampfen entfernt, so schied sich neben Krystallen von Monobromsalicylsäure, die sich wie die vorhergehenden in kohlen-saurem Natron unter Entwicklung von Kohlensäure lösen, eine dicke, pechartige Masse aus, welche mit der Zeit erstarrte. Dieser Körper ist nichts Anderes als Monobromsalicylsäureanhydrid. Er löst sich nicht in kohlen-saurem Natron außer bei längerem Kochen. In kautischen Alkalien löst er sich beim Erwärmen zu einer Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure weiße Flocken von Monobromsalicylsäure fällt. Dieser Körper krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen weißen Nadeln; sie schmelzen wie die Monobromsalicylsäure bei 164—165° und sublimiren schon bei 150—155° in glänzenden langen Nadeln.

Ich habe in diesem Körper 36,49 % Brom gefunden, während die Formel  $C_6H_3Br \begin{cases} HO \\ COHO \end{cases}$  36,86 % verlangt.

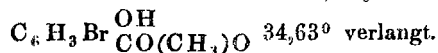
Diese Resultate stimmen nicht mit den von Hrn. Hübner erhaltenen überein, welcher unter denselben Umständen einfach Salicylsäure erhalten hat. (Siehe Ann. der Chem. und Pharm., Bd. 143, pag. 251 [1867.]) Wahrscheinlich hat Hr. Hübner sein Product nicht analysirt. Die Monobromsalicylsäure ist übrigens der Salicylsäure sehr ähnlich, sie färbt sich beim Hinzufügen einer Lösung von Eisenchlorid ebenfalls violett.

Das Phosphorpentabromid greift in der Kälte den Salicylsäure-methyläther nicht an; man muß gelinde erwärmen. Die bei dieser Reaction entstehende Flüssigkeit wurde mit Wasser und kohlen-saurem Natron behandelt. Es wurde eine feste braune Masse erhalten, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Die alkoholische, durch Thierkohle entfärbte Lösung schied den Körper als ein Oel ab, das

nach einiger Zeit fest wurde, indem es strahlige, aus Nadeln bestehende Gruppen bildete. Es ist dies der Monobromsalicylsäureäther



Das Product schmilzt bei 36—38° und siedet bei 265—266° ohne Zersetzung. Seine alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid violett. Ich habe 34,59% Brom gefunden, während die Formel



### 91. L. Henry: Untersuchungen über ätherartige Derivate der mehratomigen Säuren und Alkohole.

#### 1) Chlorür der Aethylglycolsäure.

Die Verbindung  $\begin{array}{c} COCl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$ , welche man mit dem Namen Glycolylchlorür bezeichnet, ist in Wirklichkeit nichts Anderes als das Chlorür der Monochloressigsäure  $\begin{array}{c} COHO \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$ ; das wahre Chlorür der Glycolsäure  $\begin{array}{c} COCl \\ | \\ CH_2HO \end{array}$  oder das Glycolylmonochlorhydrin ist bis jetzt noch unbekannt, auch ist nur wenig Hoffnung vorhanden, es zu erhalten, ebensowenig wie die Monochlorüre der zweibasischen Säuren, in Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher die Chlorüre der Säureradikale auf Wasser und Alkohole einwirken. Die Säureseite  $COCl$  des Moleküls des Glycolylchlorürs wirkt auf die alkoholische Seite  $CH_2HO$  unter Ausscheidung von Salzsäure und giebt Anhydrid  $\begin{array}{c} CO \\ | \\ CH_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} CO \\ | \\ CH_2 \end{array}} \right\} O$ .

Ich habe mir vorgenommen, diese Lücke auszufüllen, indem ich das Chlorür der Aethylglycolsäure  $\begin{array}{c} COHO \\ | \\ CH_2 - C_2H_5O \end{array}$  darzustellen suchte.

Es war der Analogie nach im Voraus anzunehmen, daß das Chlorür bei 120—130° sieden und sich deshalb schwierig von Phosphoroxchlorid trennen lassen würde; ich habe deshalb zu seiner Darstellung dreifach Chlorphosphor  $PCl_3$  angewandt.

Die reine Aethylglycolsäure siedet bei 206—207° und wird in der Kälte von dreifach Chlorphosphor nicht angegriffen; erst bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Salzsäure. Die Masse destillirt fast vollständig bei 110—115° über, und in der Retorte bleibt eine gelbe, pechartige Masse, wie bei der Darstellung von Chloracetyl.

Nach einigen Rectificationen erhält man das Aethylglycolchlorür leicht vollständig rein und frei von dreifach Chlorphosphor.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr starkem