

56. H. Hübner und O. Brenken: Untersuchung über Phenole.

(Eingegangen am 20. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

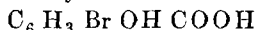
Es ist schon früher von dem einen von uns gemeinsam mit Heinerling (Zeitschrift f. Chem. 1871, 709) aufmerksam gemacht worden auf die Bedeutung der Vergleichung von Phenolabkömmlingen, die man einerseits aus Phenol, andererseits aus Brom-, Chlor- oder Jodnitrobenzoesäure (Brom-, Chlor-, Jodsalicylsäure) darstellen kann.

Wir geben hier einige Thatsachen mehr über diesen Gegenstand, hauptsächlich um über ein krystallisirtes Monobromphenol zu berichten, das leicht in grosser Menge aus Phenol und Brom wahrscheinlich neben einem zweiten Bromphenol zu erhalten ist.

Eingehende Betrachtungen sparen wir für eine ausführliche Mittheilung auf.

I. Darstellung des Monobromphenols C_6H_4BrOH aus β -Bromsalicylsäure durch trockene Destillation.

Zur Bereitung des Monobromphenols wurde von der durch Einwirkung von Brom auf Salicylsäure erhaltenen Bromsalicylsäure



ausgegangen. Sie wurde mit gebranntem Kalk der trocknen Destillation unterworfen, wobei ein schweres, tief violett gefärbtes Oel überging, welches in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. Als dies Oel destillirt wurde, ging die Hauptmenge gegen 235° über; dieser Theil konnte leicht durch Abkühlung in eine Krystallmasse übergeführt werden, die, soweit wir bisher gefunden haben, dem später ausgeführten Monobromphenol vollständig gleich ist.

Da aus dieser Verbindung keine Salze dargestellt werden konnten, so wurde sie zunächst in die Mononitroverbindung übergeführt, was auf folgende Weise geschah.

1 Vol. Monobromphenol wurde mit 10 Vol. Eisessig verdünnt und diese Mischung in eine für Mononitromonobromphenol berechnete Menge ebenfalls mit 10 Vol. Eisessig verdünnter rauchender Salpetersäure unter steter Abkühlung eingetragen. Nach kurzer Einwirkung wurde die ganze Masse in Wasser gegossen, aus welchem sich das Monobrommononitrophenol als schöne gelbe krystallinische Masse abschied. Diese krystallinische Masse musste, um die Säure ganz rein zu erhalten, erst in das Ba-Salz übergeführt und aus diesem durch HCl abgeschieden werden.

Aus Alkohol krystallisirt die Säure in langen schwefelgelben stark glänzenden Nadeln, sie schmilzt bei $87-88^\circ C.$ und löst sich wenig in kaltem Alkohol und Wasser, dagegen leichter in kochendem Alkohol und Wasser, auch in Aether und Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig und schmilzt auch unter Wasser.

Salze:

1. Baryum-Salz. $(C_6 H_3 Br NO_2 O)_2 Ba$.

Es ist wasserfrei und bildet schöne rothe kleine Nadeln, die einen prachtvollen goldgrünen Glanz zeigen. Aus sehr verdünnter alkoholischer Lösung krystallisirt es beim langsamen Verdunsten in schönen grossen blutrothen rhombischen Tafeln. In Alkohol und Wasser ist es schwer löslich.

2. Kaliumsalz. $C_6 H_3 Br NO_2 OK + 2 H_2 O$.

Es krystallisirt in blutrothen durchsichtigen zugespitzten Nadeln, die einen goldgrünen Schimmer zeigen. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich¹⁾. Ueber Schwefelsäure beginnt es zu verwitern.

3. Natriumsalz. $C_6 H_3 Br NO_2 O Na$.

Es krystallisirt in schönen tiefrothen kleinen Nadeln mit goldgrünem Schimmer, die aber wegen ihrer allzu grossen Löslichkeit nur mit Mühe rein zu erhalten sind.

Dieses Monobrommononitrophenol ist mit dem von Brunck aus Nitrophenol und Brom dargestellten Monobromnitrophenol, welches bei 88° C schmilzt, wohl identisch.

II. Darstellung des Monobromphenols aus krystallisirtem Phenol und Brom.

Der Zweck dieser Darstellung war, zu untersuchen, ob sich bei der Bromirung des Phenols das eben beschriebene Monobromphenol bildet, und ob sich unter diesen Umständen, wie beim Chloriren des Phenols nach Faust u. Müller²⁾, zwei isomere Monobromphenole bilden.

100 Gr. krystallisirtes Phenol wurden in 300 Gr. Eisessig gelöst; in diese Lösung wurde eine mit 200 Gr. Eisessig verdünnte, für Monobromphenol berechnete Menge tropfenweise unter starker Abkühlung eingetragen und die entstandene Masse in Wasser eingegossen, wobei sich ein tief violett gefärbtes schweres Oel abschied, von welchem etwa unangegriffenes Phenol durch Destillation entfernt wurde.

Das so erhaltene Monobromphenol wurde statt in das Nitrophenol zufällig in das Dinitromonobromphenol $C_6 H_2 Br (NO_2)_2 OH$ übergeführt und zwar auf die beim Mononitrobromphenol angegebene Weise, nur mit dem Unterschiede, dass die für Dinitrobromphenol berechnete Menge Salpetersäure angewendet und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wurde.

Die essigsäure Lösung wurde in Wasser gegossen, worauf sich eine braune harzartige, stechend riechende Masse abschied, welche in

¹⁾ Da bei Darstellung dieses Salzes die rohe Säure verwendet wurde, so zeigte es sich durch wenige lange strohgelbe Nadeln verunreinigt.

²⁾ Diese Berichte V, 777.

siedendem Wasser gelöst und dann mit kohlensaurem Kali gekocht wurde. — Das so entstandene Kaliumsalz wurde durch Umkrystallisieren gereinigt, und aus demselben die freie Säure durch HCl abgeschieden.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas leichter löslich in kaltem Alkohol, dagegen sehr leicht in siedendem Alkohol. Aus Alkohol krystallisirt sie in langen haarfeinen blassgelben Nadeln, die bei 115° C. schmelzen. — Mit Wasserdämpfen ist die freie Säure etwas flüchtig.

Salze:

1. Kalium-Salz. $C_6H_2Br(NO_2)_2OK + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Es krystallisirt in schönen dunkelgelben seidenglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig, in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich sind, und an der Luft $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser verlieren.

2. Baryum-Salz. $(C_6H_2Br(NO_2)_2O)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Es krystallisirt in schönen schwefelgelben Nadeln, die nach längerem Stehen unter der Flüssigkeit in schöne, dunkelgelbe klare rhombische Prismen mit $3\frac{1}{2}$ At. H^2O übergehen. An der Luft verwittern sie und zerfallen in ein orangefarbenes Pulver. — In anhydritischem Zustande (durch Erhitzen auf 150° C. erhalten) ist das Salz ein amorphes blutrothes Pulver, welches sich unter Wasseraufnahme sofort gelb färbt. — In kaltem Wasser und Alkohol ist es schwer, in heissem aber leicht löslich.

3. Calcium-Salz. $(C_6H_2Br(NO_2)_2O)_2Ca + 12H_2O$.

Es bildet kleine seidenglänzende gelbe Nadeln, die an der Luft und über Schwefelsäure verwittern und sich allmählich roth färben. In kaltem Wasser und Alkohol sind sie schwer, in heissem dagegen leicht löslich.

Diese Säure ist wohl mit der von Armstrong aus bibromsulfo-phenolsaurem Kalium durch Behandlung mit Salpetersäure und der von Laurent durch Auflösen von Dinitrophenol in erwärmtem Brom erhaltenen Säure (welche bei 117° schmelzen) identisch.

Körner fand bei der Bromirung und nachherigen Nitrirung des Phenols ein Dinitrophenol, welches bei 78° schmilzt, wogegen hier bei derselben Darstellungsweise ein Dinitrophenol entstand, welches bei 115° schmilzt, woraus man schliessen könnte, dass der Unterschied zwischen Körner's Säure und der vorliegenden darauf beruht, dass bei der Bromirung des Phenols, wie bei der Chlorirung nach Faust u. Müller sich zwei isomere Monobromphenole bilden, von denen zufällig Körner das eine, wir das andere rein erhalten haben. Um dieses noch genauer festzustellen, wurde eine neue Menge Bromphenol auf früher angegebene Weise dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass die essigsäure Lösung zur Abscheidung des Bromphenols

nicht in Wasser gegossen, sondern zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure ein starker Kohlensäure-Strom durchgeleitet wurde. Schon hierbei schieden sich kleine weisse Krystalle aus der Lösung ab. Aber erst durch Anwendung einer sehr starken Kältemischung gelang es, eine sehr grosse Menge dieser Krystalle zu gewinnen; und zwar zeigte es sich, dass nach Ausscheidung der erwähnten Krystalle die Mutterlauge bei fernerer Anwendung einer Kältemischung nicht krystallisirte; trotzdem in der Mutterlauge noch (flüssiges) Bromphenol enthalten war.

Die mit noch etwas Essigsäure und Bromwasserstoff verunreinigten Krystalle wurden abgepresst, bis sie vollständig trocken und von Essigsäure möglichst befreit waren. Der Bromwasserstoff wurde durch wiederholtes vorsichtiges Schmelzen entfernt, dann wurde die ganze Masse destillirt, wobei das bei 235—236° C. Uebergehende gesondert aufgefangen wurde. Nach dem Erkalten erstarrte das ganze Destillat zu einer schönen, schwach röthlich gefärbten atlasglänzenden Masse, die aus Chloroform wiederholt umkrystallisirt wurde.

Das Monobromphenol krystallisirt in farblosen, zollgrossen, dem Alaun ähnlicher Krystallen, die bei langem Liegen an der Luft sich schwach röthlich färben. Ueber Schwefelsäure verändern sie sich nicht und scheinen auch sehr wenig zu verdunsten. In viel kaltem Wasser sind sie löslich, leichter löslich in heissem Wasser. In Eisessig, Alkohol und Chloroform sind sie ebenfalls leicht löslich und können aus der essigsäuren Lösung durch Wasser nicht wieder ausgefällt werden. Aus Chloroform krystallisirt werden schöne grosse Krystalle erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 63—64° C., sie sieden bei 235—236°, ohne sich zu zersetzen.

Die Analyse ergab Folgendes:

	Berechnet.	Gefunden.
C ₆ = 72	41.61	41.76
H ₅ = 5	2.89	3.52
Br = 80	46.25	46.37
O = 16	9.25	—
	<hr/> 100.00	

Es ist also aus vorliegender Untersuchung mit ziemlicher Gewissheit der Schluss zu ziehen, dass bei der Bromirung des Phenols zwei isomere Monobromphenole entstehen (ein flüssiges und ein krystallisiertes, entsprechend den beiden isomeren Monochlorphenolen). Indessen völlige Gewissheit darüber wird erst eine noch nicht beendete Untersuchung über das Verhalten der Nitroverbindungen dieser beiden Bromphenole geben.

III. Darstellung der Chlorsalicylsäure $C_6H_3ClOHCOOH$ durch Einwirkung von Chlor auf Salicylsäure.

Es wurden 40 Gr. Salicylsäure mit sehr viel Schwefelkohlenstoff vermischt. In dieses Gemisch wurde (aus einer berechneten Menge Braunstein) getrocknetes Chlor unter starker Abkühlung und Umschütteln eingeleitet. Der Schwefelkohlenstoff wurde durch Verdampfen auf dem Wasserbade entfernt, und die zurückbleibende weisse Masse in sehr viel siedendem Wasser gelöst, aus welcher Lösung sich kleine weisse Nadeln von Chlorsalicylsäure abschieden, die bei dreimaligem Umkrystallisiren einen unveränderlichen Schmelzpunkt von $172.5^{\circ} C.$ zeigten.

Die aus dem Baryum-Salz abgeschiedene freie Säure zeigte denselben Schmelzpunkt. Die kaum bekannte Säure bildet folgende Salze:

1. Baryum-Salz. $(C_6H_3ClOHCOO)_2Ba + 3H_2O.$

Es ist in heissem und kaltem Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, und lässt sich in kleinen Nadeln erhalten, die einen prachtvollen Perlmutterglanz zeigen. Es ändert sich an der Luft nicht; beim Erhitzen auf $130^{\circ} C.$ verliert es sein Krystallwasser vollständig, färbt sich aber schon bei $150^{\circ} C.$ braun, und bei 180° tritt unter starkem Erglühen Verkohlung ein.

2. Blei-Salz. $(C_6H_3ClOHCOO)_2Pb.$

Es ist wasserfrei, ein schweres weisses krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser fast ganz unlöslich ist, dagegen von vielem heissem gelöst wird.

3. Kupfer-Salz. $(C_6H_3ClOHCOO)_2Cu.$

Es bildet einen graugrünen nicht krystallinischen Niederschlag, der sich beim Kochen braungrün färbt und in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

4. Silber-Salz. $C_6H_3ClOHCOOAg.$

In frisch gefälltem Zustande ist es ein weisser Niederschlag, der sich am Lichte schwarz färbt. In kaltem Wasser ist das Salz vollständig unlöslich, in sehr viel heissem dagegen löslich. Es ist wasserfrei.

Diese Chlorsalicylsäure ist mit der von Hübner u. Weiss dargestellten (Orthooxymetachlorbenzoësäure) identisch¹⁾. Da sie aus Chlor und Salicylsäure in reichlicher Menge erhalten werden kann, so bietet sie zu weiteren Untersuchungen einen geeigneten Ausgangspunkt.

¹⁾ Vergl. die folgende Mittheilung.