

244. F. Beilstein: Notiz über Chlorsalicylsäure.

(Eingegangen am 19. Juni.)

Schon vor längerer Zeit habe ich Chlorsalicylsäure dargestellt, in der Hoffnung, durch Behandeln derselben mit Chlorphosphor β -Dichlorbenzoësäure leichter rein erhalten zu können. Ich stellte dieselbe zum Theil nach dem Verfahren von R. Schmitt¹⁾ aus Nitrosalicylsäure dar, zum Theil durch Kochen von Salicylsäure mit SbCl_3 . Die Säure ist inzwischen von Hübner und Brenken²⁾ eingehender untersucht und ihre Constitution als m-Chlor-o-Oxybenzoësäure festgestellt.

Den Schmelzpunkt der Chlorsalicylsäure fand ich bei 167.5° (Hübner und Brenken bei 172.5°), das Barytsalz enthielt (übereinstimmend mit Hübner und Brenken) $3\text{H}_2\text{O}$.

Das Kalksalz $(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_3)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ bildet glänzende Blättchen.

Phosphorchlorid bildet mit Chlorsalicylsäure ein Chlorid, das mit Wasser zum grössten Theil wieder in Chlorsalicylsäure übergeht. Behandelt man die so abgeschiedene Säure mit überschüssigem Aetzbaryt, so geht fast alle Säure in das unlösliche, basische Barytsalz ein. In Lösung bleiben nur so geringe Barytmengen, dass das Verfahren zur Darstellung von Dichlorbenzoësäure ganz ungeeignet ist.

St. Peterburg, Juni 1875.

Correspondenzen.

245. R. Gnehm, aus Zürich, am 11. Juni 1875.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 31. Mai 1875.

Hr. V. Meyer hat nach derselben Methode, die er zur Gewinnung des Dibromnitroäthans (diese Berichte VII, S. 1313) angewandt hat, das (primäre) Dibromnitropropan und das Brompicrin bereitet. Vermischt man Nitromethan mit einem Ueberschuss von Brom, fügt unter Abkühlung allmählig verdünnte Kalilauge bis zur Neutralisation des Brom hinzu, und setzt dann nochmals Brom bis zur starken Färbung und darauf Kali bis zur Entfärbung hinzu, so scheidet sich eine grosse Menge eines schweren Oeles ab. Man wäscht dasselbe mit concentrirter Kalilauge, dann mit Wasser und destillirt es mit Wasser über. So erhält man eine reichliche Menge Brompicrin, welches in der Kälte zur Krystallmasse erstarrt und

¹⁾ Jahresber. f. Chem. 1864, 385.

²⁾ Diese Berichte VI, 174.

das sowohl durch Beobachtung aller charakteristischen Eigenschaften wie Bestimmung des Bromgehaltes als solches erkannt wurde.

In gleicher Weise wurde aus primärem Nitropropan ohne Nebenprodukte Dibromnitropropan erhalten.

Hr. Prof. Piccard von Basel hat die Gelegenheit benutzt, welche ihm die massenhafte Anwendung der Salicylsäure bei Fieberkranken im Basler Spital bot, um die Angaben von Bertagnini (Ann. chem. pharm. 1856, S. 248) über die Umwandlung dieses Stoffes im Organismus in ein Glycocollderivat: die Salicylursäure



durch Hrn. Beck prüfen zu lassen. Jene Angaben werden vollkommen bestätigt und beide Säuren, wie sie aus dem Harne gewonnen, in Form von reinen Präparaten vorgewiesen.

Die Verarbeitung des Harnes von Fieberkranken nach dem Bertagnini'schen Verfahren, wird durch den massenhaft vorkommenden Schleim erschwert, welcher beim Schütteln mit Aether die ganze Flüssigkeit in eine dicke Emulsion verwandelt. Derselbe muss deshalb vorher aus dem eingedampften Harne mit absolutem Alkohol gefällt werden. Die von Bertagnini vorgeschlagene Trennung beider Säuren durch Sublimation der Salicylsäure ist wohl geeignet diese Säure, nicht aber die Salicylursäure ganz rein zu liefern. Aether und Benzol, in welchem die Erstere löslicher ist, sind zu diesem Zwecke besser. Aus einem unreinen Gemenge Beider krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung Letztere zuletzt. Die einzige Substanz, mit welcher die Salicylursäure noch verunreinigt sein könnte, wäre Hippursäure. Abgesehen jedoch, dass sie kaum im Harne von fastenden Fieberkranken erwartet werden darf, unterscheidet sie sich ganz durch ihre Elementarzusammensetzung.

Der Uebergang von viel unveränderter Salicylsäure in den Harn ist für die innere antiseptische Behandlung von Blasenkrankheiten therapeutisch interessant. Die ausgeschiedenen Quantitäten sind aus vielen Gründen schwer anzugeben: sie werden approximativ auf 1 Gr. Salicylsäure und $\frac{1}{2}$ Gr. Salicylursäure im Liter geschätzt.

Hr. W. Egli beschreibt eine zweckmässige Darstellung von Benzoldisulfosäure.

Die gewöhnliche Darstellung der Benzoldisulfosäure, Ueberführen des Benzols in die Monosulfosäure, und Behandeln dieser mit rauchender Schwefelsäure ist ein ziemlich umständliches und langwieriges Verfahren. Es wurde daher auf Veranlassung des Hrn. Prof. E. Kopp versucht, ob sich nicht vielleicht Benzoldisulfosäure erhalten liesse durch Einleiten von Benzoldämpfen in heisse Schwefelsäure von gewöhnlicher Concentration. Der Versuch hat dies bejaht.

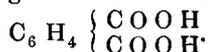
Leitet man Benzoldämpfe in auf 240° erhitzte Schwefelsäure, die sich in einer Retorte mit absteigendem Kühler befindet, so tritt ziemlich

lebhaft Reaction ein, die Retorte füllt sich mit einem weissen Dampfe und ein grosser Theil des Benzols destillirt unverändert ab; das Destillat riecht nach SO_2 , in Folge theilweiser Verkohlung des Benzols; es wurde dasselbe immer wieder, sobald sich eine erhebliche Quantität davon angesammelt hatte, in das Dampfentwickelungsgefäss zurückgegeben. Die Operation geht auf diese Weise regelmässig von Statten, man hat sich jedoch zu hüten, mit der Temperatur über 250° zu steigen; denn als bei einer Partie versucht wurde, ob sich nicht durch weitere Temperaturerhöhung eine bessere Absorption des Benzols erreichen liesse, trat bei 253° Aufschäumen und Verkohlung der Masse ein.

Die erhaltene Säure wurde in das Kalksalz verwandelt und dasselbe analysirt;

| | |
|--|-----------|
| Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3)_2\text{Ca}$ | Gefunden. |
| Ca 14.49 | 13.78. |

Als Benzoldisulfosäure, auf welche der Kalkgehalt hinweist, wurde die Substanz ferner charakterisirt durch Ueberführen in Resorcin, durch Darstellung des Cyanürs $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$ und mittelst Verseifen des letztern, der zugehörigen Benzoldicarbonensäuren



Das Resorcin wurde nachgewiesen durch die Reaction mit Fe_2Cl_6 , mit Chlorkalk und die ebenso charakteristische wie ungemein empfindliche Bayer'sche Fluoresceïnreaction.

Das Cyanür $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C N} \\ \text{C N} \end{cases}$, bereitet durch Destillation resp. Sublimation des Kalksalzes mit Ferrocyankalium, zeigte bei der Schmelzpunktsbestimmung die von Barth für sein Cyanür, aus nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellter Benzoldisulfosäure angegebenen Eigenschaft, zum grössten Theil oben im Haarröhrchen zu sublimiren; nur bei Anwendung von ziemlich viel Substanz kann eine Schmelzung erhalten werden. Dieselbe begann bei 205° und war vollendet bei 216° ; schon dies wies darauf hin, dass kein einheitlicher Körper vorlag, bestätigt wurde es durch Ueberführung in Benzoldicarbonensäuren; durch Verseifen des Cyanürs wurde nämlich ein Gemenge von Terephtalsäure und Isophtalsäure erhalten, in welchem erstere jedoch bedeutend vorwog. Die Isophtalsäure wurde erkannt an ihrer Löslichkeit in Aether und heissem Wasser, ihrer Krystallform und ihrer Schmelzbarkeit in hoher Temperatur; die Terephtalsäure an ihrer Unlöslichkeit in Aether, Alkohol und Wasser, ihrem amorphen Zustande und ihrer Sublimation in hoher Temperatur ohne eine Spur vorhergehender Schmelzung. Evident war also auch hier wie bei den Versuchen der HH. V. Meyer und Michler (diese Ber. VIII, S. 673) ein Gemenge der beiden Säuren entstanden, jedoch mit dem Unter-

schied, dass, während jene viel Iso- mit wenig Terephtalsäure erhalten hatten, hier umgekehrt viel Tere- mit wenig Isophtalsäure vorlag.

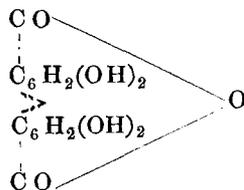
Hr. E. Nölting hat seine Untersuchungen über aromatische Sulfosäuren fortgesetzt. Es ist ihm gelungen das Chlorid der Chlorbenzolsulfosäure (Fp. 51⁰) durch Erhitzen mit P Cl₅ glatt in Para-Bichlorbenzol (Fp. 53⁰, Sp. 172⁰) überzuführen.

Durch Behandeln der Diazobenzolsulfosäure mit H Cl erhielt er dieselbe Chlorbenzolsulfosäure, die aus H₂ S O₄ und Monochlorbenzol entsteht. Nach Hrn. Limpricht könnte aus Diazobenzolsulfosäure mit H Br eine vierte Brombenzolsulfosäure entstehen; Hr. Nölting hat nun gefunden, dass die unter diesen Bedingungen entstehende Säure mit der aus Brombenzol und rauchender Schwefelsäure erhaltenen identisch ist, dass demnach die vierte isomere Brombenzolsulfosäure nicht existirt (was Hr. Limpricht seither auch constatirt hat).

Hr. Nölting hat ferner die schon von Garrick und Wölz beschriebene Isobrombenzolsulfosäure von Neuem untersucht, und gefunden, dass dieselbe wirklich von der vorherigen verschieden und mit der von Limpricht und Berndsen aus Nitrobenzolsulfosäure durch Amidiren, Diazotiren etc. erhaltenen Säure identisch ist. In Gemeinschaft mit Hrn. A. Plawski erhielt er dieselbe Säure aus C₆ H₅ S O₃ Ag durch Behandeln mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur. Aus C₆ H₄ Br S O₃ Ag und Brom erhielten die HH. Nölting und Plawski eine neue Dihrombenzolsulfosäure.

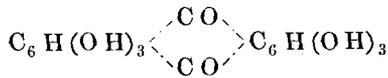
Aus Parabromanilin (Fp. 63⁰) erhielten die HH. E. Nölting und C. Schöller eine Amidobrombenzolsulfosäure, welche beim Behandeln mit Bromwasser glatt in gewöhnliches Tribromanilin (Fp. 119⁰) übergeht.

Die HH. L. Klobukowski und E. Nölting haben im Laufe einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit über Rufgallussäure die Beobachtung Jaffé's, dass dieselbe mit Zinkstaub Anthracen liefert, bestätigt gefunden. Diese Angabe war bekanntlich von Lauth und Grimaux¹⁾ bestritten worden. Schiff stellt für die Rufgallussäure die Formel



¹⁾ Bulletin de la Société Chimique de Paris 15 (6) 1871.

auf; die Vf. halten aus verschiedenen, hier nicht näher zu erörternden Gründen, die Formel



für wahrscheinlicher.

Die HH. E. Nölting und G. Wrzesinski haben eine Untersuchung des Para- und Orthojodphenols begonnen. Dieselben wurden aus den beiden Nitrophenolen, durch Amidirung, Diazotirung und Behandlung mit HJ erhalten. Das Parajodphenol aus Nitrophenol Fp. 114⁰, welches nach Körner durch Schmelzen mit KOH bei 165⁰ glatt in Hydrochinon übergeht, liefert bei höheren Temperaturen Resorcin. Das Orthojodphenol (aus Nitrophenol Fp. 45⁰), welches bisher noch nicht rein bekannt gewesen zu sein scheint, ist nicht ein bei — 23⁰ noch nicht erstarrendes Oel, sondern ein schön krystallisirt, bei 43⁰ schmelzender Körper.

Ausführlichere Mittheilungen über diese Arbeiten sollen demnächst direct in diesen Berichten gemacht werden.

Hr. O. Billeter erwähnt im Anschluss an seine vor kurzer Zeit veröffentlichten Mittheilungen über organische Sulfoverbindungen¹⁾, dass er, in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Gustav Gerlich²⁾ gefunden habe, dass, entgegen der bisherigen Annahme, die Umsetzung von Jodallyl mit Rhodankalium zunächst die Bildung des wirklichen Allylsulfocyanürs zur Folge habe, indem er aus rohem, künstlichem Senföl, welches in der Fabrik von Hrn. C. A. F. Kahlbaum in Berlin durch Einwirkung von Rhodankalium auf Jodallyl bei 50—60⁰ gewonnen worden war, nach Abscheidung des bereits gebildeten Senföls mittelst conc. Ammoniakflüssigkeit, eine beträchtliche Menge Rhodanallyl erhalten konnte, welches mit dem von ihm synthetisch dargestellten in allen Eigenschaften übereinstimmte.

Hr. O. Witt theilt seine Untersuchungen über Nitrosodiphenylamine mit; Vf. wird der Gesellschaft ausführlicher direct berichten.

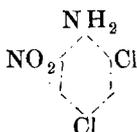
Ferner hat Hr. O. Witt durch Chlorirung des gewöhnlichen, aus Chloranilin durch Nitration zu erhaltenden Chlornitranilins nach der von ihm für das Nitroanilin angegebenen Methode³⁾ ein Dichlornitroanilin erhalten, welches mit dem früher von ihm beschriebenen⁴⁾ identisch ist. Dasselbe krystallisirt in wirren Nadelchen und schmilzt bei 100⁰. Dadurch bestimmt sich die Stellung dieses Körpers zu

1) Diese Ber. VII, 1753. VIII, 462.

2) ibid. VIII, 650.

3) Diese Ber. VIII, S. 144.

4) Diese Ber. VII, S. 1604.



Da über die Stellung weder des Dichlor- noch des Chlornitroanilins irgend welche Zweifel herrschen, der neue Körper aber die beiden Chlor- sowie die Nitrogruppe zur Amidogruppe in der Stellung jedes dieser Aniline enthält, so kann ihm nur obige Formel zukommen, die einzige, welche dieser Forderung entspricht.

246. H. Schiff, aus Florenz, den 12. Juni 1875.

Die durch Einwirkung von Chloracetyl auf Santonsäure dargestellte und durch Wasser abgeschiedene Acetylsantonsäure $\text{C}^{15}\text{H}^{19}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})\text{O}^4$, durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, stellt nach F. Sestini (*Gazz. chim.*) eine weisse Krystallmasse dar, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Chloroform und in heissem Aether löslich und bei 140° schmilzt. Sie zersetzt sich bei mehrstündigem Kochen mit Wasser. Im Oelbad auf 180 — 200° erhitzt, zerfällt sie in Essigsäure und Santonin $\text{C}^{15}\text{H}^{18}\text{O}^3$, welches letztere mit Chloracetyl kein Acetylderivat liefert. Bei Verdunstung des vom Umkrystallisiren der rohen Acetylsantonsäure herrührenden Aethers, erhält man kleine, weisse Warzen einer bei 126 — 128° schmelzenden Verbindung, welche 24.2 pCt. Acetyl enthält. Diese hat saure Reaction und verliert schon beim Waschen mit kaltem Wasser Essigsäure, indem Acetylsantonsäure zurückbleibt. Diesem Verhalten nach ist die Verbindung keine Diacetylsantonsäure; (könnte aber recht wohl eine lose Verbindung von Acetylsantonsäure mit Essigsäure sein, für welche letztere sich 23.5 pCt. Acetyl berechnen würde. H. S.)

Eine weingeistige Lösung von Alphetolunitril $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CN}$ (aus Chlorbenzyl und Cyankalium dargestellt), mit Schwefelwasserstoff gesättigt, giebt nach Colombo und Spica (*Gazz. chim.*) auf Zusatz von Wasser eine alsbald krystallinisch erstarrende Masse von Alphetoluylsulfamid $\text{C}^{16}\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CS}.\text{HN}^2$ Letzteres, aus Weingeist umkrystallisirt, bildet farblose, nicht in Wasser lösliche, kleine Prismen, welche bei 98° schmelzen, während das isomere Paratoluylderivat

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}^3 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C}^6\text{H}^4 \quad \text{CS}.\text{HN}^2
 \end{array}$$
 erst bei 168° schmilzt. Zink und Salzsäure verwandeln das Sulfamid in ein basisches Amin $\text{C}^{16}\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{NH}^2$, welches nicht im freien Zustande erhalten wurde. Das Chlorhydrat bildet in Wasser, Alkohol und Benzin lösliche Nadeln, welche sich