

340. K. Reimer und Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol in alkalischer Lösung (Bildung von Salicylsäure und Paroxybenzoesäure).

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCVIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Die Thatsache, dass in überschüssiger Alkalilauge gelöste Phenole durch Chloroform (Trichlormethan) in Oxyaldehyde umzuwandeln sind, hat uns veranlasst, zu versuchen, ob Chlorkohlenstoff (Tetrachlormethan) unter ähnlichen Bedingungen in analoger Weise auf diese Verbindungen einwirkt. Wenn in diesem Falle überhaupt eine Reaction eintrat, so durfte man erwarten, dass dadurch aromatische Oxysäuren gebildet würden.

Diese Vermuthung ist durch den Versuch vollständig bestätigt worden.

Chlorkohlenstoff wird durch eine wässrige, mit überschüssigem Alkali versetzte Phenollösung allerdings nur sehr langsam zersetzt; der Process verläuft aber in erwünschter Weise, wenn man statt der wässrigen, eine verdünnte alkoholische Lösung anwendet. Wir haben bei unseren bisherigen Versuchen die folgenden Verhältnisse innegehalten:

28 Theile Natriumhydrat oder 36 Theile Kaliumhydrat wurden in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit soviel Alkohol verdünnt, dass Chlorkohlenstoff darin keine Trübung mehr hervorbrachte. Man fügte darauf 10 Theile krystallisirtes Phenol und 17 Theile Chlorkohlenstoff hinzu und erhitze das Gemisch 2—3 Tage in zugeschmolzenen Röhren auf 100°. Schon nach wenigen Stunden begann Chlornatrium resp. Chlorkalium sich auszuscheiden, dessen Menge nach Ablauf der oben angegebenen Zeit nicht mehr zunahm. Der Röhreninhalt färbte sich während des Digerirens hellroth und behielt diese Farbe bis zu Ende, wenn die Operation richtig geführt worden war; wurde aber schwarz, wenn man zu starke Alkalilauge angewandt oder die Temperatur zu hoch gesteigert hatte.

Man verdünnte das Reactionsproduct mit etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser und verjagte den Alkohol, sowie kleine Mengen unangegriffenen Chlorkohlenstoffs durch Verdampfen auf dem Wasserbade. Die so erhaltene Lösung wurde durch Filtriren von ausgeschiedenen harzigen Producten getrennt und mit Salzsäure stark angesäuert. Man destillirte danach das unzersetzte Phenol im Dampfstrom ab und schüttelte die zurückbleibende, nach dem Erkalten trübe Lösung mit Aether aus. Letzterer hinterliess beim Verdunsten eine schwach röthlich gefärbte Krystallmasse, welche, in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid eine intensive Salicylsäurereaction gab.

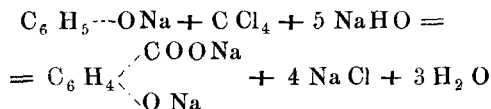
Um Salicylsäure von eventuell gleichzeitig gebildeten isomeren

Oxybenzoesäuren zu trennen, wurde die soeben erwähnte Krystallmasse gepulvert und nach dem Vorgange von Hrn. Ost¹⁾ wiederholt mit Chloroform ausgekocht. Es blieb dabei eine Säure in grösserer Menge zurück, welche in Wasser gelöst, die charakteristische Salicylsäure-reaction nicht mehr zeigte. Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in durchsichtigen Prismen erhalten, welche bei 100° unter Krystallwasserverlust verwitterten und genau bei 210° schmolzen. Die Eigenschaften der Calcium-, Blei-, Kupfer- und Silbersalze etc. der obigen Säure stimmten mit denen der entsprechenden paroxybenzoesauren Salze vollständig überein; die Säure ist somit als Paroxybenzoesäure charakterisirt.

Da der Schmelzpunkt der bei verschiedenen Operationen dargestellten Säure immer sofort bei 210° beobachtet worden ist, so bleibt eine Verunreinigung derselben mit Metoxybenzoesäure, welche zwar auch in Chloroform schwer löslich ist, die aber bei 200°, d. i. 10° niedriger schmilzt, ausgeschlossen.

Der Chloroformauszug der obigen Krystallmasse hinterliess bei dem Verdunsten des Chloroforms röthlich gefärbte Salicylsäure, welche, durch Ueberführen in ihr Calciumsalz, Zersetzen desselben und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, den Schmelzpunkt, die Krystallform, sowie alle übrigen Eigenschaften der aus Phenol dargestellten Salicylsäure zeigte.

Durch die beschriebene Reaction wird Phenol mithin gleichzeitig in Paroxybenzoesäure und Salicylsäure umgewandelt; die Bildung dieser Säuren lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



Auf die vorwiegende Bildung der einen oder anderen Verbindung üben die verschiedenen Alkalien, wie es scheint, keinen Einfluss aus; bei den bisher angestellten Versuchen ist sowohl bei Anwendung von Kalium-, als auch von Natriumhydrat Paroxybenzoesäure neben Salicylsäure gebildet worden. Wir haben von der ersteren gewöhnlich eine etwas grössere Menge im reinen Zustande erhalten; aber man darf daraus nicht folgern, dass sie vorwiegend auch ursprünglich entstanden ist, da bei dem von uns eingeschlagenen Wege die Paroxybenzoesäure alsbald fast rein gewonnen wird, während die in Chloroform übergegangene Salicylsäure von gleichzeitig gelösten harzigen Verunreinigungen getrennt werden muss, eine Operation, welche bei

¹⁾ Journ. pr. Chem. N. F. XI, 389.

Verarbeitung verhältnissmässig kleiner Quantitäten nicht ohne einen beträchtlichen Verlust an Substanz auszuführen ist.

Kaliumhydrat wirkt in alkoholischer Lösung etwas stärker verharzend als Natriumhydrat auf Phenol und die daraus gebildeten Oxyssäuren ein; man hat daher bei Anwendung dieses Alkalis besonders Acht zu geben, dass eine genügend verdünnte Lauge angewandt und die Temperatur nicht zu hoch gesteigert werde.

Die Chlorkohlenstoffreaction wird für die technische Gewinnung von Salicylsäure, dem leicht im grossen Maassstabe ausführbaren und sofort ein einheitliches Product liefernden Kolbe'schen Verfahren gegenüber, voraussichtlich ohne Bedeutung sein; sie wird aber, da sie schon bei niedriger Temperatur eintritt, vielleicht die Einführung von Carboxylgruppen auch in complicirter zusammengesetzte substituirte Phenole ermöglichen, bei denen die Kohlensäurereaction die Dienste versagt; sie wird ferner wahrscheinlich neben der Bildung der auch mittelst Kohlensäure darstellbaren Oxyssäuren das Entstehen einer Reihe von isomeren Verbindungen veranlassen.

Die Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffs auf Phenol in alkalischer Lösung entspricht genau der des Chloroforms, denn es werden dadurch direct diejenigen Säuren gebildet, welche auch durch Oxydation der bei der Chloroformreaction entstehenden Aldehyde dargestellt werden können. Die Thatsache aber, dass die nämlichen Verbindungen (Salicylsäure und Paroxybenzoesäure) aus dem Phenol, sowohl bei Anwendung von Kohlensäure, als auch von Chlorkohlenstoff dargestellt werden können, ist eine weitere Stütze für die früher von uns ausgesprochene Ansicht¹⁾, dass bei der soeben erwähnten Aldehydbildung die aus dem Chloroform unter dem Einfluss der starken Alkalilauge entstehende Ameisensäure die eigentlich wirkende Substanz sei. Es fragt sich nun, ob es nicht auch gelingen wird, aus Alkaliphenolaten und Ameisensäure direct aromatische Oxyaldehyde darzustellen! Wir werden uns bemühen, eine experimentelle Beantwortung dieser Frage aufzufinden.

341. Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann: Ueber die Bestandtheile der natürlichen Vanille.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCIX).

Wir haben vor einem Jahre ein Verfahren²⁾ zur quantitativen Bestimmung des in der natürlichen Vanille enthaltenen Vanillins an-

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 826.

²⁾ Diese Berichte VIII, S. 1115.