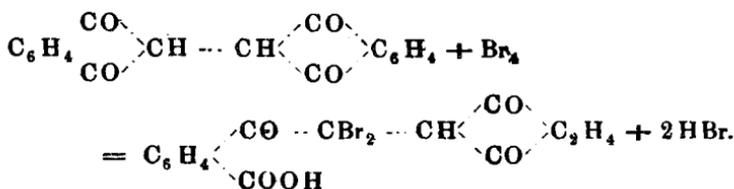


Die Bildung der Verbindung aus dem Aethindiphtalyl geht durch Substitution zweier Wasserstoffatome durch Br_2 und Aufnahme eines Molecüls Wasser vor sich:



Dass bei Gegenwart überschüssigen Broms nur die eine Seite des Diketons durch Wasseraufnahme gesprengt werden sollte, erscheint uns bemerkenswerth, wir werden daher diesen Körper einer eingehenden Untersuchung unterwerfen.

Salze darzustellen, gelingt nicht; der Körper löst sich zwar beim Erwärmen in Alkalien, erleidet aber dabei eine Zersetzung.

398. Ferd. Tiemann u. K. L. Reimer: Ueber Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure, sowie Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure und die Umwandlung dieser Verbindungen in Phenoldicarbonsäuren. (Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXIX; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit haben Hr. K. Reimer und der eine von uns¹⁾ über die Einwirkung von Chloroform auf stark alkalische Lösungen von Salicylsäure und Paroxybenzoësäure berichtet. Unter diesen Bedingungen bilden sich aus der Salicylsäure zwei Aldehydosäuren, von denen die eine schwer, die andere leicht löslich in heissem Wasser ist. Bei der Abspaltung von Kohlensäure geht die erstere in Paroxybenzaldehyd, die zweite in Orthoxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) über; die schwer lösliche Verbindung ist daher Para-Aldehydosalicylsäure, die leicht lösliche Ortho-Aldehydosalicylsäure genannt worden.

Aus der Paroxybenzoësäure entsteht bei der obigen Reaction nur eine Aldehydosäure, welche in Wasser schwer löslich ist; gleichzeitig wird ein Theil der Paroxybenzoësäure in Paroxybenzaldehyd umgewandelt. Die soeben erwähnte Aldehydoparoxybenzoësäure hat, da sie bei der Abspaltung von Kohlensäure Orthoxybenzaldehyd liefert, den Namen Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure erhalten.

Wir haben die Untersuchung der obigen Aldehydosäuren fortgesetzt und dieselben namentlich in die entsprechenden Dicarbonsäuren übergeführt.

Den früheren Mittheilungen über die durch die Chloroformreaction

¹⁾ K. Reimer und Ferd. Tiemann: diese Berichte IX, 1271 und 1274.

aus Salicylsäure und Paroxybenzoësäure darstellbaren Verbindungen fügen wir noch die folgenden hinzu.

Darstellung der Aldehydosäuren aus Salicylsäure und
Paroxybenzoësäure.

Die Chloroformreaction verläuft bei den beiden hier in Frage kommenden aromatischen Oxysäuren am glättesten und liefert die besten Ausbeuten, wenn man die folgenden Bedingungen innehält:

30 Gr. Salicylsäure resp. Paroxybenzoësäure werden in 100 Cc. Natronlauge von 1.35 Vol. Gew. gelöst und mit 5—10 Gr. Chloroform in einem mit langem Rückflusskühler versehenen Kolben zum starken Sieden erhitzt. Man fügt allmählich neue Mengen von Chloroform (in einer halben Stunde 20—25 Gr.) hinzu. Sobald sich erhebliche Mengen von dieser Verbindung im Kühler nicht mehr condensiren, fährt man mit dem Chloroformzusatz fort, lässt nun aber auch weitere Mengen von Natronlauge einfließen. Man regelt den Verbrauch dieser Agentien so, dass nach vier- bis fünfstündigem Erhitzen im Ganzen etwa 150 Cc. Natronlauge und 45—46 Gr. Chloroform zur Verwendung kommen. In 100 Cc. der obigen Natronlauge sind ca. 43 Gr. Natriumhydrat enthalten.

Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die Operation unterbrochen, da ein längeres Erhitzen und ein Zusatz noch grösserer Mengen von Natronlauge und Chloroform ohne wesentlichen Einfluss auf die Ausbeuten an Aldehydosäuren etc. sind.

Nach dem Erkalten neutralisirt man die tiefroth gefärbte Flüssigkeit vorsichtig mit Salzsäure; es scheiden sich dabei fast immer dunkle, harzige Zersetzungsproducte aus. Man filtrirt davon ab und säuert das Filtrat stark mit Salzsäure an, wodurch ein weisser Niederschlag entsteht. Derselbe löst sich, frisch gefällt, leicht in Aether. Man schüttelt wiederholt mit Aether, um auch die in der Flüssigkeit gelösten Reactionsproducte auszuziehen. Die vereinigten, durch theilweises Abdestilliren des Aethers concentrirten Aetherauszüge werden mit einer wässerigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium geschüttelt, in welche die Aldehydosäuren, resp. der Paroxybenzaldehyd leicht übergehen, während in dem Aether unzersetzte Salicylsäure, resp. Paroxybenzoësäure zurückbleibt. Zur Aufnahme der aus 30 Gr. Salicylsäure oder Paroxybenzoësäure gebildeten aldehydartigen Verbindungen genügen vollständig 80—100 Cc. käuflicher Natriumhydrosulfidlösung von 1.35 Vol. Gew. Man verdünnt dieselben zweckmässig mit 40—50 Cc. Wasser, um die Berührungsfläche beim Schütteln zu vergrössern.

Die aldehydhaltige Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium wird unter Einleiten von Wasserdämpfen mit Schwefelsäure zersetzt. Man wendet auf 100 Cc. käuflicher Natriumhydrosulfidlösung 40 Cc.

conc. Schwefelsäure an, welche man zuvor mit 40 Cc. Wasser verdünnt hat. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltrirt, sobald die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 60° gesunken ist.

Trennung der Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure von Paroxybenzaldehyd.

Wenn man Paroxybenzoësäure angewandt hat, so bleibt auf dem Filter Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure zurück; in dem Filtrat befindet sich ein Gemenge aus dieser und Paroxybenzaldehyd. Beide Verbindungen werden in der früher beschriebenen Weise (diese Berichte IX, 1276) von einander getrennt.

Die Ausbeute an Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure beträgt etwa 20 pCt. vom Gewichte der angewandten Paroxybenzoësäure; Paroxybenzaldehyd bildet sich stets in geringerer Menge.

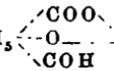
Trennung der Ortho- von der Para-Aldehydosalicylsäure.

Ist man von Salicylsäure ausgegangen, so besteht die auf dem Filter zurückgebliebene Masse aus Para-Aldehydosalicylsäure, und die davon abfiltrirte Lösung enthält vorwiegend Ortho-Aldehydosalicylsäure neben kleineren Mengen von Para-Aldehydosalicylsäure. Neuere Versuche haben nun gezeigt, dass das früher beschriebene Verfahren zur Reindarstellung der Ortho-Aldehydosalicylsäure, welches auf ein methodisches Umkrystallisiren des Aldehydosäuregemisches begründet war, nicht zum Ziele führt; die Ortho-Aldehydosalicylsäure lässt sich unter diesen Umständen nicht von den letzten Spuren anhaftender Para-Aldehydosalicylsäure befreien. Die Trennung beider Verbindungen von einander gelingt jedoch, wenn man dabei in folgender Weise verfährt:

Man entzieht der obigen Lösung das Gemisch der isomeren Aldehydosalicylsäuren durch Ausschütteln mit Aether und nimmt die beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende krystallinische Masse in mässig verdünntem Ammoniak auf. Die schwach ammoniakalische Lösung wird mit Kupfersulfat ausgefällt und danach mit so viel überschüssigem Ammoniak versetzt, dass sich ein Theil der entstandenen Fällung mit blauer Farbe wieder auflöst. Man erhitzt darauf das Ganze zum Sieden. Es scheidet sich dabei nahezu die gesammte Menge der Ortho-Aldehydosalicylsäure als basisches Kupfersalz ab, während das Kupfersalz der Para-Aldehydosalicylsäure von überschüssigem Ammoniak gelöst wird. Die Para-Aldehydosalicylsäure kann aus der blauen ammoniakalischen Lösung durch starkes Ansäuern mit Salzsäure wieder gewonnen werden.

Das ausgeschiedene, hellgrün gefärbte, basische, orthoaldehydosalicylsaure Kupfer wird auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft.

Eine Kupferbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salze führte zu der folgenden Zahl:

	Gefunden.	Die Formel C_6H_5 	verlangt
Cu	27.77 pCt.	27.91 pCt.	

Das angewaschene Kupfersalz wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt; es scheidet sich dabei reine Ortho-Aldehydosalicylsäure aus.

Dieselbe krystallisirt aus Wasser in feinen, verfilzten, den Salicylsäurekrystallen ähnlichen Nadeln, welche in völlig reinem Zustande bei 179° unnd nicht, wie früher von der noch schwach verunreinigten Verbindung angegeben wurde, bei 166° schmelzen.

Die Verbindung ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, zersetzt sich aber unter Entwicklung von Kohleensäure und von charakteristisch nach salicyliger Säure riechenden Dämpfen, wenn man sie im geschmolzenen Zustande rasch bis auf 220° erhitzt.

Die reine Ortho-Aldehydosalicylsäure krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser und ist also nach der Formel: $C_8H_6O_4 + 1aq$ zusammengesetzt.

Eine von der lufttrockenen Verbindung gemachte Verbrennung führte zu folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
C_8	96	52.18 pCt.	52.36	pCt.
H_6	8	4.34 -	4.72	-
O_5	80	43.48 -	—	-
	184	100.00.		

Bei zwei Krystallwasserbestimmungen wurden die nachstehenden Resultate erhalten:

	$C_8H_6O_4 + 1aq$ verlangt	Gefunden	
		I.	II.
aq	9.78 pCt.	9.96	10.10 pCt.

Zwei mit der bei 100° getrockneten Verbindung angestellte Elementaranalysen lieferten die folgenden Ergebnisse:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_8	96	57.83 pCt.	57.62	57.89 pCt.
H_6	6	3.61 -	4.11	3.87 -
O_4	64	38.56 -	—	— -
	166	100.00.		

Die Darstellungsweise, sowie die angeführten Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dass die völlige Isolirung der in Wasser leicht löslichen Aldehydosalicylsäure nunmehr gelungen ist.

Alkoholische Lösungen der Ortho-Aldehydosalicylsäure zeigen eine schwach blauviolette Fluorescenz.

Abgesehen von dem oben erwähnten abweichenden Schmelzpunkt und dem ebenfalls angeführten Krystallwassergehalt stimmen die Eigenschaften der von uns untersuchten reinen Verbindung, so namentlich das Verhalten derselben gegen Eisenchlorid (rothe Reaction), gegen Natronlauge (gelbe Färbung), gegen Natriumcarbonat (Lösen unter Aufbrausen), bei der Abspaltung von Kohlensäure (Bildung von salicyliger Säure), mit denen völlig überein, welche K. Reimer und der eine von uns von der Ortho-Aldehydosalicylsäure bereits mitgetheilt haben.

Bildung von Salicylaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Salicylsäure.

Wenn man eine alkalische Salicylsäurelösung nach längerer Einwirkung von Chloroform mit Salzsäure neutralisirt, so macht sich zuweilen ein deutlicher Geruch nach Salicylaldehyd bemerkbar.

Dieser Geruch wurde namentlich beobachtet, wenn man auf Salicylsäure von Anfang an einen grossen Ueberschuss von Chloroform und Alkali hatte einwirken lassen, und trat in diesem Falle selbst bei Operationen auf, welche bei einer, den Siedepunkt des Chloroforms in keinem Stadium der Reaction überschreitenden Temperatur und bei Anwendung einer verdünnteren Natronlauge, als der gewöhnlich benutzten, ausgeführt worden waren.

Salicylaldehyd liess sich aus Lösungen, welche den erwähnten Geruch zeigten, durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht isoliren und wurde sowohl durch den charakteristischen Geruch, als auch durch die Eisenchlorid- und Natriumhydrosulfit-Reaction als solcher erkannt.

Die Ausbeute an Salicylaldehyd war immer eine sehr geringe und betrug gewöhnlich nur 1 bis 2 pCt. vom Gewichte der angewandten Salicylsäure.

Ueber die Bildungsweise des Salicylaldehyds können in dem vorliegenden Falle Zweifel obwalten.

Bei längerem Erhitzen in stark alkalischer Lösung ist es möglich, entweder, dass ein Theil der gebildeten Ortho-Aldehydosalicylsäure in kohlen-saures Alkali und Salicylaldehyd, zerlegt wird oder dass kleine Mengen von Salicylsäure unter Kohlensäureabspaltung in Phenol übergehen, welches letztere bei andauernder Reaction salicylige Säure liefern würde.

Wir haben bis jetzt nicht Zeit gefunden, diese Fragen auf experimentellem Wege endgültig zu entscheiden.

Der Umstand, dass sich Salicylaldehyd auch bildet, wenn man verdünnte Alkalilauge anwendet und während der Reaction eine niedere Temperatur innehält, macht die soeben angedeuteten secundären Zersetzungen unwahrscheinlich und deutet darauf hin, dass Salicylaldehyd

bei der Chloroformreaction direct aus Salicylsäure, durch Austausch des Carboxyls gegen eine Aldehydgruppe, entsteht.

Die unter gleichen Bedingungen glatt erfolgende Bildung von Paroxybenzaldehyd aus Paroxybenzoëssäure spricht ebenfalls für diese Auffassung.

Salze der Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure, sowie der Ortho-Aldehydoparoxybenzoësaure.

Die obigen Aldehydosäuren sind starke Säuren und bilden, da sowohl der Wasserstoff des Carboxyls, als auch der Wasserstoff des am Benzolkern haftenden Hydroxyls dieser Verbindungen durch Metalle zu ersetzen ist, zwei Reihen von Salzen (neutrale und basische).

Wässrige Lösungen der obigen Aldehydosäuren färben Lackmустinctur roth; diese Farbe geht bei der Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure in eine blaue über, sobald man mehr als die zur Bildung der primären Salze erforderliche Menge von Alkali oder Ammoniak hinzufügt. Der geringste Ueberschuss von Alkali oder Ammoniak genügt, um diese Veränderung hervorzurufen.

Anders verhält sich beim Neutralisiren die Ortho-Aldehydoparoxybenzoëssäure. Die rothe Farbe einer mit Lackmустinctur versetzten Lösung dieser Verbindung geht in eine grüne über, noch bevor man eine zur Bildung eines primären Salzes genügende Menge Alkali oder Ammoniak hinzugesetzt hat. Die grüne Farbe dunkelt bei weiterem Zusatz der genannten Agentien zwar auch; es lässt sich jedoch auf diesem Wege durchaus nicht erkennen, wann die gesammte Menge der vorhandenen Ortho-Aldehydoparoxybenzoëssäure in ein primäres Alkali- oder Ammoniaksalz umgewandelt ist.

Das Verhalten der primären Alkalisalze der Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure gegen Lackmустinctur giebt dagegen ein Mittel an die Hand, um die Reinheit und indirect auch die Formel dieser Verbindungen zu controlliren. Es kann dies leicht durch Titiren derselben mit Alkalihydraten geschehen.

Dabei gebrauchten:

1) 0.2595 Gr. Para - Aldehydosalicylsäure 0.0624 Gr. Natriumhydrat = 24.05 pCt. Die Formel $C_8H_6O_4$ verlangt 24.09 pCt.

2) 0.2517 Gr. krystallwasserhaltige Ortho - Aldehydosalicylsäure 0.0546 Gr. Natriumhydrat = 21.69 pCt. Die Formel $C_8H_6O_4 + 1 aq$ verlangt 21.73 pCt.

Die neutralen, wie basischen Alkalisalze der obigen drei Aldehydoxybenzoëssäuren sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren erst, nachdem man fast die gesammte Menge des Lösungsmittels durch Verdampfen verjagt hat. Lösungen der primären ortho-aldehydosalicylsauren Alkali- oder Ammoniaksalze sind im durchfallenden Lichte farblos und zeigen im auffallenden Lichte eine grüne Fluorescenz.

Die obigen Lösungen färben sich gelb, sobald man Spuren von Alkalihydraten oder Ammoniak im Ueberschuss hinzufügt; auch auf diese Weise lässt sich daher erkennen, ob die in Lösung vorhandene Ortho-Aldehydosalicylsäure vollständig in ein primäres Alkali- oder Ammoniak Salz übergeführt ist.

Aus genau mit kaustischen Alkalien oder Ammoniak neutralisirten, und aus mit überschüssigem Ammoniak versetzten wässerigen Lösungen (Concentrationsverhältniss ca. 1:50) der obigen Aldehydoxybenzoësäuren werden durch die nachstehenden Reagentien die in der Tabelle I verzeichneten Salze gefällt.

Löslichkeit der obigen Aldehydoxybenzoësäuren in Wasser.

Wir haben schliesslich die approximativen Löslichkeitsverhältnisse von Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure in Wasser durch Titriren von Lösungen, welche bei verschiedenen Temperaturen mit diesen Verbindungen gesättigt waren, bestimmt und dabei die folgenden Resultate erhalten:

1 Theil Ortho-Aldehydosalicylsäure löst sich in 15—16 Theilen Wasser von 100° und in 1500—1600 Theilen Wasser von 23—25°.

1 Theil Para-Aldehydosalicylsäure löst sich in 145—150 Theilen Wasser von 100° und in 2600—2700 Theilen Wasser von 25°.

Das bereits erwähnte eigenthümliche Verhalten der Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure gegen Lackmustintur machte es unmöglich, die Löslichkeit dieser Verbindung auf demselben Wege zu bestimmen. Aus den bei dem Umkrystallisiren der Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure gemachten Erfahrungen ergiebt sich, dass dieselbe in Wasser, namentlich kaltem, etwas, aber nicht erheblich, löslicher ist als die Para-Aldehydosalicylsäure.

Umwandlung der Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure, sowie der Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure in die entsprechenden Phenoldicarbonensäuren.

Die obigen Aldehydeoxybenzoësäuren sind durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydrat leicht und nahezu quantitativ in Phenoldicarbonensäuren überzuführen. Man wendet auf 1 Theil der einen oder anderen Aldehydosäure 10—15 Theile Kaliumhydrat an, denen man eine kleine Menge Wasser binzuzufügt. Das Schmelzen wird nach dem Eintragen der zu oxydirenden, aldehydartigen Verbindungen höchstens 6—8 Minuten fortgesetzt. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in wenig Wasser und säuert mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure an, wodurch die gebildeten Dicarbonensäuren zum grossen Theil gefällt werden. Der in der Lösung zurückbleibende Antheil ist derselben durch Schütteln mit Aether leicht zu entziehen

Tabelle I.

(Zu Seite 1568.)

Namen der Reagentien.	Ortho-Aldehydosalicylsäure		Para-Aldehydosalicylsäure		Ortho-Aldehydoparoxybenzoesäure	
	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.
Calciumchlorid .	---	Flockiges, weisses, basisches Calciumsalz.	---	Krystallinisches, weisses, basisches Calciumsalz.	---	---
Bariumchlorid .	---	Körnig krystallinisches, basisches, weisses Bariumsalz.	---	Körnig krystallinisches, basisches, weisses Bariumsalz.	---	Ein flockiges, weisses, basisches Bariumsalz scheidet sich erst beim Erhitzen aus.
Silbernitrat . . .	Weisses, körniges Silbersalz, welches sich in siedendem Wasser unverändert löst und daraus beim Erkalten in sternförmig gruppirten Schuppen krystallisirt.	Das neutrale Silbersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak, die ammoniakalische Lösung schwärzt sich bei längerem Erhitzen.	Körniges, weisses Silbersalz, welches sich in viel siedendem Wasser löst und daraus beim Erkalten in mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt.	Das neutrale Silbersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak, die letztere Lösung schwärzt sich beim Erhitzen nicht.	Gelatinöses Silbersalz, welches sich in viel siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löst und sich beim Erkalten in Flocken wieder ausscheidet.	Die ammoniakalische Lösung des neutralen Silbersalzes schwärzt sich leicht beim Erhitzen.
Kupfersulfat . .	Hellgrünes, krystallinisches Kupfersalz, in überschüssigem Ammoniak, mit grüner Farbe löslich.	Basisches, gelatinöses Kupfersalz, frisch gefällt in überschüssigem Ammoniak löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich, wenn kein zu grosser Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist, bei längerem Stehen, rascher beim Erhitzen, ein körniges, nunmehr in überschüssigem Ammoniak unlösliches Kupfersalz ab.	Nach längerem Stehen scheidet sich ein in Nadeln krystallisirendes Kupfersalz aus.	Flockiges, basisches Kupfersalz, in überschüssigem Ammoniak leicht löslich; die Lösung trübt sich nicht beim Erhitzen.	Hydratisches, grünes Kupfersalz, welches beim Erhitzen krystallinisch wird.	Gelatinöses, basisches Kupfersalz, in überschüssigem Ammoniak leicht löslich; die Lösung trübt sich nicht beim Erhitzen.
Bleiacetat ¹⁾ . .	Voluminöses, weisses Bleisalz in Essigsäure leicht löslich.	Voluminöses, basisches Bleisalz leicht löslich.	Dichtes, weisses Bleisalz in Essigsäure leicht löslich.	Voluminöses, weisses, basisches Bleisalz in Essigsäure leicht löslich.	Voluminöses, weisses Bleisalz in Essigsäure leicht löslich.	Voluminöses, weisses basisches Bleisalz leicht löslich.

¹⁾ Wässrige Lösungen der drei Aldehydooxybenzoesäuren geben mit Bleiacetat ebenfalls geringe weisse Fällungen.

Wir haben geglaubt, die so gebildeten Phenoldicarbonensäuren nicht ohne Weiteres als die correspondirenden Dicarbonensäuren derjenigen Aldehydosäuren, aus denen sie entstanden sind, ansprechen zu sollen, weil bei dem Erhitzen organischer Verbindungen mit Kaliumhydrat wiederholt moleculare Umlagerungen, so namentlich bei der mit den obigen Substanzen nahe verwandten Salicylsäure (Umwandlung derselben in Paroxybenzoësäure) beobachtet worden sind. Wir haben daher die Aldehydosäuren auch unter Bedingungen in Dicarbonensäuren überzuführen versucht, unter denen nach den bisherigen Erfahrungen Verschiebungen einzelner Atomgruppen innerhalb der Molecule organischer Verbindungen nicht eintreten.

Die unter diesen Umständen zunächst angezeigte directe Oxydation der Aldehydooxybenzoësäuren in wässriger Lösung wurde nicht sofort versucht, weil, wie der eine von uns immer von Neuem beobachtet hatte, Seitenketten in phenolartigen Verbindungen sich nur äusserst schwierig ohne gleichzeitiges Zertrümmern des Benzolkerns oxydiren lassen. Die Oxydation von Seitenketten derartiger Verbindungen ist in dem gewünschten Sinne leicht erst zu bewerkstelligen, nachdem man den Wasserstoff ihrer am Benzolkern haftenden Hydroxylgruppen durch Methyl oder Acetyl ersetzt und dadurch den Benzolkern widerstandsfähiger gegen die Einwirkung oxydirender Agentien gemacht hat.

Bei Versuchen, einen solchen Austausch in den obigen Aldehydooxybenzoësäuren zu bewirken, sind wir auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen.

Wir haben durch Erhitzen dieser Verbindungen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid reine Acetylderivate derselben nicht erhalten und auch Versuche zur Darstellung gut charakterisirter Methyl-derivate der Aldehydooxybenzoësäuren, durch Digeriren ihr secundären Natriumsalze mit Jodmethyl u. s. f., haben bis jetzt nicht die erwünschten Resultate ergeben.

Wir haben diese Versuche nicht fortgesetzt, weil es uns inzwischen gelungen ist, die Aldehydooxybenzoësäuren durch directe Oxydation in wässriger Lösung in die entsprechenden Phenoldicarbonensäuren umzuwandeln. Die dabei erhaltenen Ausbeuten waren allerdings sehr geringe, genügten jedoch zu einem scharfen Nachweis der Identität der so dargestellten Verbindungen mit den aus den Kalischmelzen isolirten Phenoldicarbonensäuren.

Directe Oxydation der Aldehydooxybenzoësäuren in wässriger Lösung.

Die genannten Verbindungen sind auf diesem Wege noch am besten in die entsprechenden Dicarbonensäuren überzuführen, wenn man die folgenden Bedingungen innehält: 1 Theil der einen oder anderen Aldehydooxybenzoësäure wird, in wenig Natronlauge gelöst, mit

200—250 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur versetzt. Man trägt in die Flüssigkeit nach und nach 3—4 Theile festes Kaliumpermanganat ein und lässt das Ganze, indem man von Zeit zu Zeit umrührt, 16—24 Stunden stehen. Man erhitzt darauf zum Sieden, filtrirt vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyhydrat ab und dampft das Filtrat auf ein geringes Volum ein. Nach dem Erkalten säuert man mit Salzsäure an und entzieht der Flüssigkeit die ausgeschiedenen, sowie die in Lösung befindlichen organischen Verbindungen mit Aether. Der Aetherauszug wird mit saurem, schwefligsaurem Natrium geschüttelt, um unzersetzte Aldehydoxybenzoësäure daraus zu entfernen und hinterlässt danach beim Verdunsten des Aethers die gebildete Phenoldicarbonsäure in nahezu reinem Zustande. Dieselbe scheidet sich aus Lösungen in siedendem Wasser beim Erkalten in charakteristischen Krystallfarmen aus. Auf die angegebene Weise ist Para-Aldehydosalicylsäure am leichtesten, Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure schwieriger und Ortho-Aldehydosalicylsäure nur sehr schwierig zu oxydiren. Von der letzteren Verbindung wurden gewöhnlich nur 1—2 pCt. in die entsprechende Phenoldicarbonsäure umgewandelt.

Bei der Oxydation von Ortho-Aldehydosalicylsäure erhält man etwas bessere Ausbeuten, wenn man an Stelle von Kaliumpermanganat Silberoxyd als Oxydationsmittel anwendet. Eine Lösung von 1 Theil Ortho-Aldehydosalicylsäure in etwa 50 Theilen Wasser wird in diesem Falle mit Alkalihydrat neutralisirt und mit überschüssigem Silberoxyd 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich auf den Wandungen des Kolbens ein starker Silber Spiegel niederschlägt. Die von Silberoxyd und ausgeschiedenem Silber abfiltrirte Flüssigkeit wird nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure genau ebenso wie die mit Kaliumpermanganat oxydirte Lösung behandelt.

β -Phenoldicarbonsäure (β -Oxyisophtalsäure)



Sowohl bei gelindem Schmelzen mit Kaliumhydrat als auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Silberoxyd entsteht aus Ortho-Aldehydosalicylsäure die nämliche Phenoldicarbonsäure. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in haarförmig feinen, oft mehrere Centimeter langen, weissen Nadeln, zuweilen auch in wohlausgebildeten, starken Prismen, welche nach längerem Trocknen im Wasserbade bei 243—244°, lufttrocken bei 239°, schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Die Krystallwasserbestimmung ergab das folgende Resultat:

Gefunden.	Berechnet für
9.13 pCt.	$\text{C}_8 \text{H}_6 \text{O}_5 + 1 \text{ aq}$
	9.07 pCt.

Bei einer mit der reinen, bei 100° getrockneten Verbindung angestellten Elementaranalyse wurden die nachstehenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.
C ₈	96	52.75 pCt.	52.86 pCt.
H ₆	6	3.29 -	3.61 -
O ₅	80	43.96 -	— -
	182	100.00 pCt.	

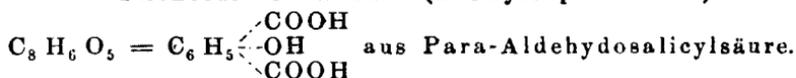
Wässrige und alkoholische Lösungen der obigen Phenoldicarbonsäure fluoresciren blauviolett, die Fluorescenz verschwindet, sobald man einen Ueberschuss von kaustischen Alkalien hinzufügt. Wässrige Lösungen der neuen Säure werden durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Selbst bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirt nur ein Theil der Verbindung unzersetzt; der grösste Theil geht dabei unter Kohlensäureabspaltung in Salicylsäure über.

Die obige Phenoldicarbonsäure bildet drei Reihen von Salzen (saure, neutrale und basische), da sowohl der Wasserstoff ihrer beiden Carboxylgruppen als auch der Wasserstoff ihres am Benzolkern haftenden Hydroxyls durch Metalle zu vertreten ist. Wässrige Lösungen der freien Säure färben Lackmuslösung roth; die rothe Farbe geht wieder in eine blaue über, wenn man eine zur Bildung des secundären (neutralen) Salzes genügende Menge Alkali hinzufügt. So gebrauchten 0.2097 Gr. der lufttrockenen Säure beim Titriren 0.0839 Gr. = 40.01 pCt. Natriumhydrat bis zur neutralen Reaction; die Formel C₈H₆O₅ + 1 aq verlangt 40 pCt.

Die Alkali- und Ammoniaksalze der Säure sind in Wasser sehr leicht löslich, in Betreff der übrigen Salze verweisen wir auf die weiter unten abgedruckte Tabelle.

Die neue Säure löst sich in 35—40 Theilen Wasser von 100° und 700 Theilen Wasser von 24°; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger löslich in Chloroform. Wir haben sie zum Unterschied von der von Ost¹⁾ vor einiger Zeit als Salicylsäure dargestellten isomeren Verbindung, welche wir als α-Phenoldicarbonsäure bezeichnen, β-Phenoldicarbonsäure genannt.

α-Phenoldicarbonsäure (α-Oxyisophtalsäure)



Die Para-Aldehydosalicylsäure liefert ebenfalls sowohl beim Schmelzen mit Kaliumhydrat als auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieselbe Phenoldicarbonsäure, welche jedoch von der im

¹⁾ H. Ost, Journal pr. Chemie, Neue Folge, XIV, 93, XV, 361.

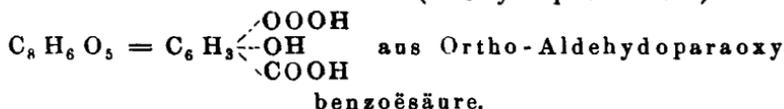
Vorstehenden beschriebenen β -Phenoldicarbonsäure durchaus verschieden ist.

Die Zusammensetzung der aus der Para-Aldehydosalicylsäure dargestellten Phenoldicarbonsäure wurde durch die Elementaranalyse und eine Silberbestimmung in dem secundären Silbersalz dieser Verbindung controlirt; wir haben dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.
C ₈	96	52.75 pCt.	52.30 pCt.
H ₆	6	3.29 -	3.60 -
O ₅	80	43.96 -	— -
	<u>182</u>	<u>100.00 pCt.</u>	
	Gefunden.		Berechnet für
Ag	54.38 pCt.		C ₆ H ₄ Ag ₂ O ₅
			54.55 pCt.

Die aus der Para-Aldehydosalicylsäure entstehende Phenoldicarbonsäure ist in Wasser weit schwieriger löslich, als die aus der Ortho-Aldehydosalicylsäure dargestellte isomere Verbindung. Die Phenoldicarbonsäure aus Para-Aldehydosalicylsäure krystallisirt aus Wasser in zweigförmig gruppirten Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten und erst um 300° schmelzen. Die Verbindung erwies sich bei einem genauen Vergleich vollständig identisch mit der von Ost aus Salicylsäure dargestellten, von uns als α -Phenoldicarbonsäure bezeichneten Phenoldicarbonsäure.

α -Phenoldicarbonsäure (α -Oxyisophtalsäure)



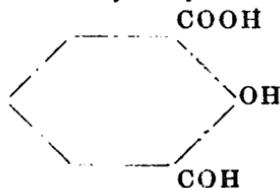
Auch die Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure erleidet, wenn man sie durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydrat oxydirt, keine moleculare Umlagerung. Wir haben sowohl auf diesem Wege, als auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat aus der Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure dieselbe und zwar wiederum α -Phenoldicarbonsäure erhalten. Eine zum Ueberfluss in dem secundären Silbersalz der so dargestellten α -Phenoldicarbonsäure gemachte Silberbestimmung führte zu der folgenden Zahl:

	Gefunden.	Berechnet.
Ag	54.44 pCt.	54.55 pCt.

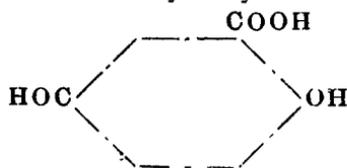
Die Zusammensetzung der von uns untersuchten Aldehydoxybenzoësäuren, sowie der denselben entsprechenden Phenoldicarbon-

säuren lässt sich im Sinne der Kekulé'schen Theorie durch die folgenden Formeln veranschaulichen:

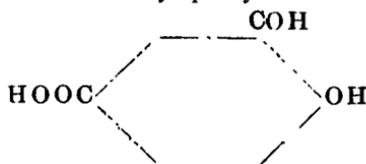
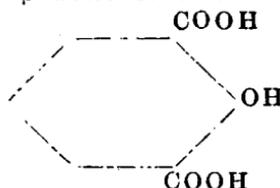
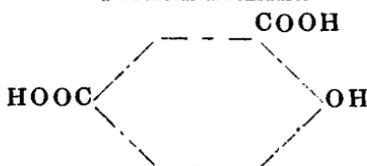
Ortho-Aldehydsalicylsäure.



Para-Aldehydsalicylsäure.



Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure.

 β -Phenoldicarbon säure. α -Phenoldicarbon säure.

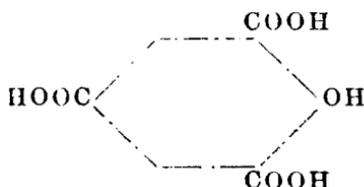
Ein Blick auf diese Formeln zeigt, dass die durch das Experiment in willkommener Weise bestätigte Bildung ein und derselben Phenoldicarbon säure aus Para-Aldehydsalicylsäure und Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure von der Theorie im Voraus angezeigt war. Die beiden zuletzt erwähnten Verbindungen unterscheiden sich demnach nur dadurch von einander, dass die Carboxyl- und Aldehydgruppe, welche in dem Molecul der einen vorhanden sind, im Molecul der anderen in Beziehung zur Hydroxylgruppe die umgekehrten Plätze einnehmen. Durch den Nachweis der Identität der aus Para-Aldehydsalicylsäure und Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure dargestellten α -Phenoldicarbon säure mit der Ost'schen Phenoldicarbon säure sind die Beziehungen dieser Säure zu Salicylsäure und Paroxybenzoësäure vollkommen klargestellt; es wird dadurch eine schon von Ost ausgesprochene Vermuthung bestätigt, dass von den beiden Carboxylgruppen der von ihm untersuchten Phenoldicarbon säure die eine in der Orthostellung (wie in der Salicylsäure), die andere in der Parastellung (wie in der Paroxybenzoësäure) zu dem am Benzolkern haftenden Hydroxyl stehe.

Sowohl die α - als auch die β -Phenoldicarbon säure ist, wie man aus den obigen Formeln ersieht, als eine hydroxylirte Isophthalsäure

auszusprechen und die erstere danach als α -, die zweite als β -Oxyisophtalsäure zu bezeichnen.

Wir haben von den beiden isomeren Phenoldicarbonsäuren noch nicht genügend Mengen gewonnen, um auch diese theoretische Schlussfolgerung auf experimentellem Wege prüfen zu können.

Ost hat bei der Einwirkung von Kohlensäure auf basisch salicylsaures Natrium ausser der α -Phenoldicarbonsäure eine Phenoltricarbonsäure erhalten und dieselbe durch Umwandlung in Trimesinsäure als Oxytrimesinsäure charakterisirt. Die Zusammensetzung der Ost'schen Phenoltricarbonsäure lässt sich demnach durch die folgende Formel:



ausdrücken. Aus dieser Formel geht hervor, dass Oxytrimesinsäure sowohl aus α -, als auch aus β -Phenoldicarbonsäure entstehen kann.

In der ersteren ist in einer der beiden Orthostellungen zum Phenolhydroxyl, in der letzteren in der Parastellung zum Phenolhydroxyl noch ein durch Carboxyl nicht ersetzttes Wasserstoffatom vorhanden. Oxytrimesinsäure muss sich bilden, sobald eine Carboxylgruppe auch an Stelle des einen oder anderen dieser Wasserstoffatome tritt.

Wir verdanken der Güte des Hrn. H. Ost grössere Proben der von ihm aus der Salicylsäure dargestellten mehrbasischen Säuren, welche uns bei dem Verfolgen unserer Untersuchung wesentliche Dienste geleistet haben.

Die nahen Beziehungen, in welchen die α -Phenoldicarbonsäure, die β -Phenoldicarbonsäure und die Oxytrimesinsäure zu einander stehen, sowie die Möglichkeit, dass bei gewissen Reactionen ein Gemisch dieser Verbindungen entsteht, haben uns veranlasst, das Verhalten derselben bei der Bildung von Salzen einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen; wir haben dabei die in der nachstehenden Tabelle verzeichneten Resultate erhalten.

Aus genau mit Ammoniak neutralisirten, sowie aus ammoniakalischen Lösungen der obigen drei Säuren (Concentrationsverhältniss ca. 1:50) werden durch die bezeichneten Reagentien die in Tabelle II folgenden Salze gefällt.

Wässrige Lösungen der obigen drei Säuren geben bei gleicher Concentration mit Eisenchlorid dieselbe kirschrothe Reaction. Die

Namen der Reagentien.	α -Phenoldicarbonsäure		β -Phenoldicarbonsäure		Oxytrimesinsäure	
	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.
Calciumchlorid	-----	Es scheidet sich bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen ein basisches Calciumsalz ab.	Erst nach einiger Zeit scheidet sich ein in sternförmigen Nadeln krystallisirendes Calciumsalz aus.	Es fällt rasch ein weisses, voluminöses, basisches Calciumsalz.	Weisses Calciumsalz, beim Erwärmen krystallinisch werdend.	Weisser, voluminöser Niederschlag.
Bariumchlorid	-----	-----	Beim Erwärmen scheidet sich ein krystallinisches Bariumsalz ab.	Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird ein basisches Bariumsalz gefällt.	Weisses Bariumsalz sofort ausfallend.	Ebenso.
Magnesiumsulfat	-----	Keine Ausscheidung, wenn Ammoniumchlorid zugegen ist.	-----	Keine Ausscheidung, wenn Ammoniumchlorid zugegen ist.	Bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen oder Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich ein in schönen Nadeln krystallisirendes Magnesiumsalz ab.	Ebenso.
Silbernitrat . . .	Weisses, krystallinisches Silbersalz, in siedendem Wasser nahezu unlöslich. Aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung scheidet sich ein saures Silbersalz aus, welches in heissem Wasser löslich ist.	Das neutrale Silbersalz löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak.	Weisses, krystallinisches Silbersalz, in siedendem Wasser nahezu unlöslich. Aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung scheidet sich ein saures Silbersalz aus, welches in siedendem Wasser leicht löslich ist.	Das neutrale Silbersalz löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak.	Weisses, krystallinisches Silbersalz, welches selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich ist. Aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung scheiden sich saure Silbersalze ab, welche in siedendem Wasser unschwer löslich sind.	Das neutrale Silbersalz löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak.
Bleiacetat . . .	Weisses, krystallinisches Bleisalz, welches sich in Essigsäure leicht löst. In einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung wird durch Bleiacetat keine Fällung hervorgerufen.	Voluminöses, weisses, basisches Bleisalz.	Weisses, krystallinisches Bleisalz, welches sich in Essigsäure nur schwierig löst. Aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung fällt auf Zusatz von Bleiacetat ein saures Bleisalz, welches sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lässt.	Voluminöses, weisses, basisches Bleisalz.	Weisses, krystallinisches Bleisalz, welches sich in überschüssiger Essigsäure nicht vollständig auflöst. Aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung fallen saure Bleisalze, welche selbst in siedendem Wasser nur schwierig löslich sind.	Voluminöses, weisses, basisches Bleisalz.

Löslichkeit dieser Verbindungen in Wasser weicht allerdings erheblich von einander ab, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.¹⁾

Es löst sich:

	in Theilen Wasser		
	von 10 ^o	von 24 ^o	von 100 ^o
1 Theil α -Phenoldicarbon- säure	5000 (nach Ost)	3000 (n. T. u. R.)	158.5 (nach Ost) 145 (n. T. u. R. ¹⁾)
1 Theil β -Phenoldicarbon- säure	—	700 (n. T. u. R.)	35—40 (n. T. u. R.)
Oxytrimesinsäure . . .	200 (nach Ost)	—	—

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass die Eigenschaften der β -Phenoldicarbonsäure mehr mit denen der Oxytrimesinsäure als mit denen der α -Phenoldicarbonsäure übereinstimmen. Die neutralen Bariumsalze der Oxytrimesinsäure und der β -Phenoldicarbonsäure sind in Wasser nahezu gleich unlöslich; durch Darstellung dieser Salze sind die beiden Säuren von der α -Phenoldicarbonsäure, welche ein leicht lösliches neutrales Bariumsalz giebt, unschwer zu trennen. Ost hat diesen Weg bei der Isolirung der Oxytrimesinsäure bereits eingeschlagen.

Die Oxytrimesinsäure und β -Phenoldicarbonsäure unterscheiden sich namentlich in dem Verhalten wässriger Auflösungen ihrer neutralen Ammoniaksalze gegen Magnesiumsulfat. Die geringe Löslichkeit des oxytrimesinsauren Magnesiums wird voraussichtlich eine annähernde Trennung beider Säuren von einander gestatten.

Ost hat unter den Producten der Einwirkung von Kohlensäure auf basisch salicylsaures Natrium bis jetzt nur α -Phenoldicarbonsäure und Oxytrimesinsäure nachgewiesen. Hr. G. Hasse, welcher im hiesigen Laboratorium die Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Phenole in alkalischer Lösung etwas eingehender studirt hat und welcher über die Resultate seiner Versuche in einem der nächsten Hefte berichten wird, hat unter den angegebenen Bedingungen aus Salicylsäure sowohl α - als auch β -Phenoldicarbonsäure erhalten.

Der im Allgemeinen analoge Verlauf der Kohlensäure- und Chlorkohlenstoff-Reaction macht es wahrscheinlich, dass unter geeigneten

¹⁾ Zur Bestimmung der Löslichkeit bei 100^o haben wir α -Phenoldicarbonsäure längere Zeit mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser gekocht, die Flüssigkeit danach rasch durch ein Warmwasserfilter in ein tarirtes Glas filtrirt und die in dem gewogenen Filtrat vorhandene Menge von α -Phenoldicarbonsäure durch Titriren bestimmt. Ost hat durch einen directen Versuch die kleinste Menge Wasser von 100^o festgestellt, in der sich eine abgewogene Menge von α -Phenoldicarbonsäure löste. Die obigen von einander etwas abweichenden Resultate erklären sich mithin durch die verschiedenen Bedingungen, unter denen Ost's und unsere Versuche ausgeführt sind.

Bedingungen aus Salicylsäure auch durch die erstere β -Phenoldicarbonsäure erhalten werden kann. Das nahezu gleiche Verhalten der Oxytrimesinsäure und der β -Phenoldicarbonsäure lässt es möglich erscheinen, dass selbst bei der sorgfältigsten Untersuchung kleine Mengen der der letzteren Verbindung Hrn. Ost, dem die Eigenschaften derselben noch nicht bekannt waren, entgangen sind.

Der eine von uns (K. L. Reimer) beschäftigt sich zur Zeit mit der Untersuchung weiterer Derivate der Aldehydosalicylsäuren; es ist ihm schon jetzt gelungen, die Aldehydgruppen dieser Verbindungen in den Rest $-\text{CH}_2\text{OH}$ des einfachsten Alkohols (des Methylalkohols) überzuführen und so Alkoholosalicylsäuren darzustellen; er wird sich erlauben, über die Resultate seiner Untersuchung der Gesellschaft später weitere Mittheilungen zu machen.¹⁾

399. P. G. W. Tybke: Ueber einige Diazobenzol-Verbindungen.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Seit langer Zeit schon ist es bekannt, dass aromatische Diazoverbindungen auf Oxyderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe einwirken. Griess²⁾ war der Erste, diesen Versuch anzustellen, und wendete zu diesem Zwecke das Phenol an. Später liessen Baeyer und Jäger³⁾ Diazobenzol auf Resorcin einwirken, und erhielten gleichfalls eine Verbindung.

Diese letztere Verbindung ist von Interesse, weil sie den Chrysoïdinen so nahe verwandt ist, und diese Art von Körpern, wie Witt in seiner schönen Arbeit über das Chrysoïdin und seine Umsetzungen bemerkt, als die sauren Analoga der Chrysoïdine betrachtet werden können.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. A. W. Hofmann habe ich einige von diesen Körpern näher untersucht.

¹⁾ In analoger Weise wie auf Salicylsäure und Paroxybenzoesäure wirkt Chloroform in alkalischer Lösung auf Methoxybenzoesäure ein. Bei der Isolirung der aus Methoxybenzoesäure entstehenden aldehydartigen Verbindungen sind Hr. K. Reimer und ich auf erhebliche Schwierigkeiten gestossen, welche das Abschliessen der betreffenden Untersuchung verzögert haben. Hr. K. Reimer, welcher in der Technik thätig ist, kann aus diesem Grunde nur einen begrenzten Theil seiner Zeit auf wissenschaftliche Untersuchungen verwenden. Ich habe es daher in einzelnen Fällen übernommen, die Reimer'sche Reaction zusammen mit einigen anderen Freunden weiter zu verfolgen. Eine Mittheilung über eine in Gemeinschaft mit Hrn. C. Schotten ausgeführte Untersuchung der aus den drei verschiedenen Kresolen entstehenden Aldehyde, sowie der denselben entsprechenden Homosalicylsäuren und Homoparoxybenzoesäuren wird in einem der nächsten Hefte der Berichte zum Abdruck gelangen.

Ferd. Tiemann.

²⁾ *Proceed. R. S. Lond.* XIII, 380.

³⁾ Diese Berichte VIII, 151.