

Ebenso enthält das durch Erhitzen gleicher Molecüle Benzoldisulfoxyd und Benzolsulphydrat für sich erhaltene Reactionsproduct neben Benzolsulfonsäure und anderen, vermuthlich durch secundäre Zersetzung aus der Benzolsulfinsäure¹⁾ entstandenen Producten, Benzoldisulfid, woraus man wohl den Schluss auf eine analoge Reaction ziehen darf. Wie sich Toluolsulphydrat und Toluoldisulfoxyd gegen einander verhalten, haben wir noch nicht geprüft.

Weitere Versuche über die interessanten Verbindungen behalten wir uns vor.

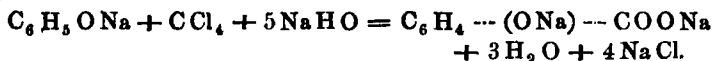
560. Georg Hasse: Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf substituirte Phenole in alkalischer Lösung.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. November von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit haben die HHrn. Reimer und Tiemann²⁾ gezeigt, dass bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol in alkalischer, schwach alkoholischer Lösung Salicylsäure und Paroxybenzoësäure entstehen.

Die Bildung der beiden mit einander isomeren Verbindungen erfolgt nach der Gleichung:



Durch Kohlenstofftetrachlorid, welches in Anwesenheit überschüssigen Alkalis wirkt, d. i. durch nascirende Kohlensäure, werden demnach Alkaliphenolate ebenso wie durch freie Kohlensäure umgewandelt; in beiden Fällen werden Phenolcarbonsäuren gebildet. Die erstere Reaction tritt in schwach alkoholischer Lösung und bereits bei 100° ein, die letztere erfordert die vorherige Darstellung der trockenen Alkaliphenolate und die Anwendung einer höheren Temperatur. Dieser Umstand machte es von vornherein wahrscheinlich, dass mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff die Carboxylgruppe auch in das Molecül solcher substituierter Phenole einzuschieben sei, deren Alkalisalze sich bei höherer Temperatur zersetzen und auf welche daher die Kohlensäurereaction nicht anwendbar ist.

Die Tetrachlorkohlenstoffreaction verläuft genau analog der Reaction des Chloroforms, durch welches letztere, wenn es bei Gegenwart überschüssiger Alkalilauge wirkt, Phenol in die den obigen Säuren

¹⁾ Beim Erhitzen für sich auf 100° scheint die Säure nicht in demselben Sinne zerlegt zu werden, wie z. B. beim Erhitzen mit Wasser. Ausser Benzolsulfonsäure und kleinen Mengen von SO₂ entstehen, nicht immer neben Disulfoxyd, in Alkohol schwer lösliche Producte, deren Untersuchung uns noch beschäftigt.

²⁾ Diese Berichte IX. 1285.

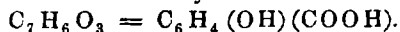
entsprechenden Aldehyde, Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd, umgewandelt wird.

Hr. Tiemann hat mich veranlasst, die Tetrachlorkohlenstoffreaction, um ihre Allgemeinheit zu prüfen, auf eine Reihe substituierter Phenole anzuwenden; ich habe dabei die folgenden Resultate erhalten.

Um mich mit den Details der mehrfach erwähnten Reaction praktisch bekannt zu machen, habe ich zunächst die von Reimer und Tiemann mit Phenol angestellten Versuche wiederholt. Ich habe dabei Phenol, Alkali und Tetrachlorkohlenstoff genau in den durch die bereits angeführte Gleichung geforderten Gewichtsverhältnissen zusammengebracht. Ein analoges Verfahren habe ich auch in allen übrigen Fällen eingeschlagen und nachdem ich in der obigen Gleichung das Phenol durch das zur Anwendung zu bringende substituierte Phenol ersetzt hatte, davon eine dem Moleculargewicht desselben entsprechende Gewichtsmenge angewandt. Durch Versuche habe ich mich überzeugt, dass es für den zu erzielenden Erfolg ziemlich gleichgültig ist, ob Kalium- oder Natriumhydrat angewandt wird. Gewöhnlich habe ich mich des Kaliumhydrats bedient, weil dieses etwas rascher als Natriumhydrat zu wirken scheint.

Die concentrirte, wässrige, alkalische Lösung des Phenols resp. des substituirten Phenols wurde stets mit soviel Alkohol versetzt, dass das hinzugefügte Kohlenstofftetrachlorid sich in der Flüssigkeit nahezu auflöste. Das Gemisch wurde danach in zugeschmolzenen Röhren je nach der Natur des angewandten Phenols oder substituirten Phenols bei verschiedenen Temperaturen digerirt, bis eine reichliche Ausscheidung von Chlorkalium sich in den Röhren zeigte.

Salicylsäure und Paroxybenzoësäure aus Phenol



Tetrachlorkohlenstoff wirkt in alkalischer, schwach alkoholischer Lösung auf Phenol, wie Reimer und Tiemann bereits mitgetheilt haben, schon bei 100° ein. Ich habe auch die übrigen Beobachtungen der genannten Forscher durchaus bestätigt gefunden und bemerke nur ergänzend, dass die noch offene Frage, ob unter den bei der Tetrachlorkohlenstoffreaction obwaltenden Bedingungen vorwiegend Salicylsäure oder Paroxybenzoësäure entsteht, nach meinen Versuchen dahin zu entscheiden ist, dass Paroxybenzoësäure stets in grösserer Menge gebildet wird.

Die in der früher beschriebenen Weise isolirten Säuren habe ich durch Chloroform von einander getrennt, durch Umkrystallisiren gereinigt und danach analysirt.

Eine Elementaranalyse der so dargestellten Paroxybenzoësäure führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C ₇	84	60.87	60.81
H ₆	6	4.35	4.46
O ₃	48	34.78	—
	138	100.00.	

Eine Silberbestimmung in dem primären Silbersalz (C₇ H₅ Ag O₃) der mittelst der Chlorkohlenstoffreaction erhaltenen Salicylsäure lieferte das nachstehende Resultat:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	44.08	43.31.

Orthonitrosalicylsäure (Stellung der Nitrogruppe auf das Phenolhydroxyl bezogen) aus Orthonitrophenol (Schmpkt. 45°) C₇ H₅ NO₅ = C₆ H₃ (NO₂) (OH) (COOH).

Je 6 Gr. des flüchtigen, bei 45° schmelzenden Nitrophenols (Orthonitrophenols) wurden in schwach alkoholischer Lösung mit den erforderlichen Mengen Kaliumhydrat und Tetrachlorkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohre zunächst bei 100° digerirt. Da eine merkliche Kaliumchloridabscheidung unter diesen Bedingungen nicht eintrat, wurde die Temperatur auf 140° gesteigert. Nach fünf- bis sechsständigem Erhitzen hatte sich neben vielem Harz etwas Chlorkalium abgeschieden, dessen Menge sich bei längerem Digeriren nicht mehr vermehrte. Die Röhren wurden daher geöffnet; das stark alkalisch reagirende Reactionproduct zeigte einen deutlichen Ammoniakgeruch. Nachdem ich Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff durch Verdampfen verjagt hatte, säuerte ich die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure an und destillirte das nicht angegriffene Nitrophenol in einem Strom von Wasserdämpfen ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde durch Filtriren von ausgeschiedenen harzigen Producten getrennt und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten geringe Mengen einer Säure, welche, durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Hinzufügen von Thierkohle gereinigt, schwach gelb gefärbte, krystallwasserhaltige Nadeln darstellt. Das Krystallwasser wird bei 100° ausgetrieben; die so getrocknete Verbindung schmilzt bei 143°; die krystallwasserhaltige Säure dagegen schon bei 123°.

Die reine Verbindung löst sich unschwer schon in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie Alkohol und Aether; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid purpurroth gefärbt. Die Säure ist nach den beschriebenen Eigenschaften identisch mit einer von H. Hübner und L. B. Hall¹⁾ durch Nitriren von Salicylsäure erhaltenen. Die von diesen Forschern dargestellte Säure zeigt namentlich auch genau dieselben Schmelzpunkte, wie die von mir gewonnene Verbindung. Hüb-

¹⁾ Diese Berichte VII, 1320; VIII, 1217.

ner und Hall haben diese Säure als Orthonitrosalicylsäure angesprochen, weil dieselbe beim Abspalten von Kohlensäure Orthonitrophenol liefert. Durch den von mir ausgeführten Wiederaufbau der Orthonitrosalicylsäure aus Orthonitrophenol wird diese Auffassung bestätigt. Die auf dem angegebenen Wege erhaltenen Ausbeuten an Orthonitrosalicylsäure waren allerdings sehr geringe und betragen meist nur 1 pCt. vom Gewichte des angewandten Orthonitrophenols. Nichtsdestoweniger ist es mir einmal gelungen, aus den Mutterlaugen der Orthonitrosalicylsäure, eine zweite davon verschiedene, namentlich noch leichter lösliche Säure abzuscheiden. Dieselbe krystallisirte in schönen, grossen, farblosen Prismen, welche bei 100° durch Krystallwasserverlust trübe wurden und bei 186—187° schmolzen.

Diese Säure giebt mit Eisenchlorid keine Reaction und ist voraussichtlich eine Orthonitroparoxybenzoësäure. Die von dieser Verbindung erhaltene Menge war jedoch zu gering, um eine genauere Untersuchung zu gestatten. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass aus Orthonitrophenol durch die Tetrachlorkohlenstoffreaction zwei verschiedene Säuren gebildet werden und dass als Hauptproduct Orthonitrosalicylsäure entsteht. Das obige substituirte Phenol verhält sich in dieser Beziehung abweichend von dem Phenol *par excellence*, welches unter sonst gleichen Bedingungen, wie schon bemerkt, vorwiegend Paroxybenzoësäure liefert.

Bildung von Paranitrosalicylsäure, (Stellung der Nitrogruppe auf das Phenolhydroxyl bezogen) aus Paranitrophenol (Schmpkt. 114°) $C_7H_5NO_5 = C_6H_3(NO_2)(OH)(COOH)$.

Besser als bei dem Orthonitrophenol verläuft die Tetrachlorkohlenstoffreaction bei dem bei 114° schmelzenden Paranitrophenol; auch hat man in diesem Falle nicht nöthig, das Reaktionsgemisch höher als auf 100° zu erhitzen. Man setzt das Digeriren fort, bis die Ausscheidung von Chlorkalium sich nicht mehr vermehrt. Dem von Alkohol und überschüssigem Chlorkohlenstoff befreiten, mit Salzsäure versetzten Reactionsproduct entzieht Aether eine Säure, welche noch mit grösseren Mengen unzersetzten Paranitrophenols gemengt ist. Um beide Verbindungen von einander zu trennen, wurde der beim Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand mit Wasser unter Zusatz von Bariumcarbonat ausgekocht. Dieses Salz wird von der entstandenen Nitrophenolcarbon säure zersetzt, vom Nitrophenol aber nicht angegriffen. Aus der von überschüssigem Bariumcarbonat abfiltrirten Lösung, in welcher sich neben unverändertem Paranitrophenol das Bariumsalz der gebildeten Säure befand, wird das erstere durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Setzt man nun Salzsäure hinzu, so wird die in der Lösung vorhandene organische Säure in Freiheit gesetzt und kann der Flüssigkeit nunmehr durch Schütteln mit Aether leicht entzogen werden.

Die auf dem angegebenen Wege isolirte Verbindung bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser farblose, gerade abgestumpfte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei $228 - 229^{\circ}$ liegt. Die Säure löst sich in Wasser schwieriger (100 Theile Wasser nehmen davon bei 22° nur 0.176 Theile auf) als die aus Orthonitrophenol dargestellte Orthonitrosalicylsäure, die Löslichkeitsverhältnisse beider Verbindungen in Alkohol und Aether sind dagegen nicht auffällig verschieden; auch mit Eisenchlorid giebt die bei 228° schmelzende Säure nahezu dieselbe rothe Reaction, wie die Orthonitrosalicylsäure.

Die mit der reinen, aus Paranitrophenol erhaltenen Säure angeestellten Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
C ₇	84	45.90 pCt.	45.96	— pCt.
H ₅	5	2.73 -	3.09	— -
N.	14	7.65 -	—	8.13 -
O ₅	80	43.72 -	—	— -
	<hr/> 183 100.00 pCt.			

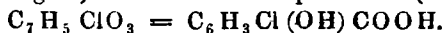
Die Verbindung wird durch diese Zahlen als eine Nitrophenolcarbonsäure charakterisirt. Die angeführten Eigenschaften zeigen, dass dieselben mit der seit längerer Zeit bekannten, neuerdings von H. Hübner und H. Wattenberg ¹⁾ ausführlich untersuchten Paranitrosalicylsäure identisch ist, welche bei dem Nitriren der Salicylsäure als Hauptproduct gebildet wird. Man hat diese Verbindung Paranitrosalicylsäure genannt, weil sie beim Abspalten von Kohlensäure Paranitrophenol liefert; meine synthetischen Versuche bestätigen diese Auffassung.

Eine mit der obigen isomere Säure habe ich unter den Producten der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf eine alkalische Lösung von Paranitrophenol nicht auffinden können; allem Anschein nach entsteht dabei allein die bei 228° schmelzende Paranitrosalicylsäure.

Von dem dritten isomeren, bei 96° schmelzenden Nitrophenol, habe ich mir leider bis jetzt nicht Quantitäten verschaffen können, welche zu einem genaueren Studium der Chlorkohlenstoffreaction auf diese Verbindung genügten. Dagegen habe ich Chlorkohlenstoff in alkalischer Lösung mehrfach auf Trinitrophenol, sowie auf Orthoamidophenol einwirken lassen, jedoch ohne dass es mir gelungen ist, Carboxylgruppen in die Molecüle dieser Verbindungen einzuführen. In beiden Fällen wurden nur Producte einer weit fortgeschrittenen Zersetzung (wie Harze und besonders Ammoniak) erhalten. Mit besserem Erfolg habe ich die Monochlorphenole angewandt.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1217.

Parachlorsalicylsäure (Stellung des Chlors auf das Phenolhydroxyl bezogen) aus Parachlorphenol. (Schmpkt. 41°.)



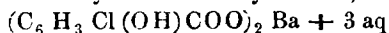
Das zu den folgenden Versuchen benutzte Parachlorphenol habe ich nach der Vorschrift von Petersen und Bähr-Predari¹⁾ durch Einleiten von Chlor in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von Phenol und wenig Wasser dargestellt. Die reine bei 216—218° siedende Verbindung wurde in kleinen Partien in schwach alkoholischer Lösung mit Kaliumhydrat und Chlorkohlenstoff 5—6 Stunden in zugeschmolzenen Röhren bei 135—140° digerirt, bei welcher Temperatur die Reaction in dem vorliegenden Fall am besten verläuft. Die vom ausgeschiedenen Chlorkalium abgegossene, dunkelbraune Flüssigkeit wurde, nachdem man daraus Alkohol und überschüssiges Kohlenstofftetrachlorid durch Verdampfen verjagt hatte, mit Salzsäure übersättigt und zur Entfernung des unzersetzt gebliebenen Parachlorphenols in einem Strom von Wasserdämpfen destillirt. Aus der zurückbleibenden, durch Filtriren von harzigen Ausscheidungen getrennten heissen Lösung schied sich beim Erkalten eine weisse Verbindung ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser in zarten, constant bei 167—168° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Es haften diesem Körper hartnäckig Spuren einer gelben amorphen Substanz an, deren wässrige Lösungen schön blau violett fluoresciren; Lösungen der völlig reinen Verbindung zeigen diese Erscheinung nicht.

Die Substanz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.		
C ₇	84	48.69	48.53	—	—
H ₅	5	2.90	3.10	—	—
Cl	35.5	20.58	—	20.79	20.47
O ₃	48	27.83	—	—	—
	172.5	100.00.			

Die gefundenen Zahlen stimmen, wie ersichtlich, mit denen überein, welche die erwartete Parachlorphenolcarbonsäure verlangt. Die aus Parachlorphenol erhaltene Verbindung ist eine starke Säure. Sie löst sich in ca. 1100 Theilen Wasser von 20° und in etwa 80 Theilen Wasser von 100° und ist leicht löslich auch in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze der beschriebenen Parachlorphenolcarbonsäure sind in Wasser leicht löslich, ihr Blei- und Silbersalz sind schwer lösliche Verbindungen.

Durch die Analyse des primären Bariumsalzes wurde festgestellt, dass dasselbe mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisirt, also nach der Formel



zusammengesetzt ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLVII, 122.

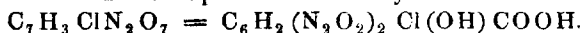
Um zu entscheiden, von welcher Oxybenzoesäure die beschriebene Parachlorphenolcarbonsäure abzuleiten ist, wurde daraus das Chloratom eliminiert und durch Wasserstoff ersetzt. Es geschah dies durch gelindes Erhitzen der Säure mit Natriumamalgam und wenig Wasser. Die obige Parachlorphenolcarbonsäure wird auf diesem Wege glatt in Salicylsäure umgewandelt und dadurch als Parachlorsalicylsäure (Stellung des Chlors auf das Phenolhydroxyl bezogen) charakterisirt.

Parachlorsalicylsäure ist bereits wiederholt und zwar auf verschiedene Weise erhalten worden. Schmitt¹⁾ ist bei ihrer Darstellung von der Paranitrosalicylsäure, Hübner und Brenken²⁾ von der Metachlororthonitrobenzoesäure ausgegangen; Beilstein³⁾ hat die Schmitt'schen Versuche wiederholt. Hübner und Brenken, sowie auch Beilstein haben Parachlorsalicylsäure endlich ebenfalls durch directes Chloriren von Salicylsäure erhalten.

Die auf den angegebenen verschiedenen Wegen dargestellten Säuren sind nach den vorliegenden Beschreibungen, wenn man dabei von sehr geringen Unterschieden in den Schmelzpunktsangaben absieht, sämmtlich untereinander und mit der von mir synthetisch dargestellten Parachlorsalicylsäure identisch. Nur in dem Verhalten der Bariumsalze zeigen die von Hübner und Brenken untersuchte und die von mir erhaltene Säure geringe Abweichungen. Die primären Bariumsalze enthalten allerdings bei beiden Säuren 3 Mol. Krystallwasser; das von Hübner und Brenken untersuchte Bariumsalz bräunte sich aber schon bei 150° und verkohlte bei 180°, während das Bariumsalz meiner Säure noch bei 230° vollständig unverändert blieb. Vielleicht beruht die von den HHrn. Hübner und Brenken beobachtete Bräunung auf dem Vorhandensein einer geringen Verunreinigung in dem von ihnen untersuchten Bariumsalze.

Die obige Parachlorsalicylsäure ist allem Anschein nach die einzige Phenolcarbonsäure, welche sich bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff und Alkali auf Parachlorphenol in alkalischer Lösung bildet. Parachlorphenol und Paranitrophenol verhalten sich also insofern bei der Chlorkohlenstoffreaction gleich, als beide dadurch nur in substituirte Salicylsäuren und nicht auch in Phenolcarbonsäuren umgewandelt werden, welche sich von einer der beiden anderen Oxybenzoesäuren ableiten.

Dinitroparachlorsalicylsäure



Wenn man Parachlorsalicylsäure mit wenig Wasser befeuchtet und mit rauchender Salpetersäure übergießt, so löst sie sich unter

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1864, 321.

²⁾ Diese Berichte VI, 321.

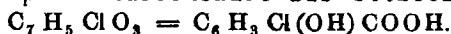
³⁾ Diese Berichte VIII, 816.

reichlicher Entwicklung rother Dämpfe zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich bei Zusatz von Wasser eine gelbe krystallinische Verbindung abscheidet. Dieselbe kann durch Umkrystallisiren aus Wasser in langen, gelben Nadeln erhalten werden, welche bei 78° schmelzen.

Die so bereitete Verbindung ist nach der damit angestellten Elementaranalyse Dinitroparachlorsalicylsäure, wie die folgenden Zahlen zeigen:

	Theorie.		Versuch.
C ₇	84	32.00	32.59
H ₃	3	1.14	1.69
Cl	35.5	13.52	—
N ₂	28	10.67	—
O ₇	112	42.67	—
	<hr/> 262.5.		

Orthochlorphenolcarbonsäure aus Orthochlorphenol



Das zu den folgenden Versuchen benutzte Orthochlorphenol habe ich zunächst versucht, nach der Vorschrift von Faust und Müller¹⁾ darzustellen. Es wird dabei trocknes Chlor in Phenol geleitet, bis eine der Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom entsprechende Gewichtszunahme eingetreten ist. Auf diese Weise habe ich jedoch weder durch Arbeiten bei höherer (80°), noch bei niedriger (20°) Temperatur eine erhebliche Menge eines unter 200° siedenden chlosubstituirtten Phenols erhalten können. Mit besserem Erfolg habe ich das Orthochlorphenol aus den Rückständen von der Darstellung des Parachlorphenols bereitet.

Die bei 176° constant siedende Verbindung wurde in der mehrfach beschriebenen Weise der Tetrachlorkohlenstoffreaction unterworfen. Nach meinen Beobachtungen hält man dabei zweckmässig eine Temperatur von 125—136° ein. Der purpurroth gefärbte Inhalt der bei dieser Temperatur mehrere Stunden digerirten Röhren wurde nach dem Verdampfen des Alkohols und unzersetzten Chlorkohlenstoffs angesäuert und von unangegriffenem Orthochlorphenol durch Destillation im Dampfstrom befreit. Die dabei zurückbleibende von harzigen Ausscheidungen getrennte Flüssigkeit setzte bei weiterem Eindampfen eine gelblich weisse Substanz in kugeligen Aggregaten ab.

Aus den Mutterlaugen konnten weitere Mengen dieser Verbindung durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. Die Substanz lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser im reinen Zustande gewinnen; leichter gelingt dies, wenn man die oben erwähnte gelblich weisse Masse mit Wasser und Bariumcarbonat auskocht. Es geht dabei das Bariumsalz einer Säure in Lösung. Aus letzterer wird die

freie Säure durch Salzsäure abgeschieden und danach aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet dann feine, weisse Nadeln, welche wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether sind.

Die reine Verbindung schmilzt constant bei 164—165° und ist bei vorsichtigem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unzersetzt sublimirbar. Ihre wässrige Auflösung wird durch Eisenchlorid gelb bis braun gefärbt.

Bei der Analyse der Substanz habe ich die folgenden Zahlen erhalten:

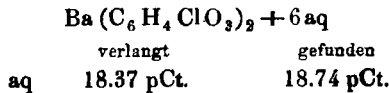
	Theorie.		Versuch.	
C ₇	84	48.69	48.73	—
H ₅	5	2.90	3.00	—
Cl	35.5	20.59	—	20.02
O ₃	48	27.83	—	—
	<u>172.5</u>	<u>100.00.</u>		

Aus den vorstehenden Werthen erhellt, dass die beschriebene Säure eine Chlorphenolcarbonsäure ist, welche, da sie vom Orthochlorphenol abstammt, Orthochlorphenolcarbonsäure genannt werden muss.

Die Säure bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche Salze. In einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure bringt Kupfersulfat einen grüngerauen, Bleiacetat einen weissen, Silbernitrat aber keinen Niederschlag hervor.

Von den Salzen habe ich das auf dem bereits angegebenen Wege dargestellte neutrale Bariumsalz etwas eingehender untersucht und gefunden, dass dasselbe sich beim Eindampfen seiner Lösungen mit 6 Mol. Krystallwasser ausscheidet. Das Krystallwasser ist bei 120° vollständig auszutreiben.

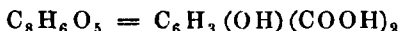
Die Formel



Die im Vorstehenden beschriebene, aus dem Orthochlorphenol dargestellte Orthochlorphenolcarbonsäure ist, da sie in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid nicht sowohl mit der Salicylsäure als vielmehr mit der Paroxybenzoesäure übereinstimmt, wahrscheinlich ein Derivat der letzteren Verbindung und in diesem Falle als Orthochlorparoxybenzoesäure (Stellung des Chlors auf das Phenolhydroxyl bezogen) zu bezeichnen. Ich habe versucht, das Chlor durch Erhitzen derselben mit wenig Wasser und Natriumamalgam gegen Wasserstoff auszutauschen, um so die Richtigkeit der obigen Folgerung zu prüfen; diese Versuche haben jedoch zu keinem Resultat geführt. Auch ist es mir bis jetzt nicht gelungen, unter den Producten der Chlorkohlenstoffreaction auf Orthochlorphenol eine zweite mit der beschriebenen isomere Orthochlorphenolcarbonsäure aufzufinden.

Eine Chlorparoxybenzoesäure¹⁾ ist vor einiger Zeit von R. Peltzer durch Chloriren von paroxybenzoesaurem Silber dargestellt worden; die so bereitete Chlorparoxybenzoesäure, welche sich gegen Eisenchlorid allerdings genau wie die obige Säure verhält, schmilzt erst bei 187—165°; beide Verbindungen scheinen danach nur isomer und nicht identisch zu sein.

α - und β -Phenoldicarbonensäure aus Salicylsäure



Eine Phenoldicarbonensäure ist aus Salicylsäure zuerst von H. Ost²⁾ mittelst der Kohlensäurereaction dargestellt worden. K. Reimer und Ferd. Tiemann³⁾ haben mit Hilfe der Chloroformreaction aus Salicylsäure zwei isomere Aldehydsäuren Para- und Ortho-Aldehydosalicylsäure dargestellt und Ferd. Tiemann und C. L. Reimer⁴⁾ haben später gezeigt, dass bei der Oxydation die Paraaldehydosalicylsäure in die Ost'sche Phenoldicarbonensäure, welche als α -Phenoldicarbonensäure bezeichnet ist, die Orthoaldehydosalicylsäure aber in eine damit isomere β -Phenoldicarbonensäure übergeht. In der α -Phenoldicarbonensäure steht eine der beiden Carboxylgruppen in der Orthostellung, die andere in der Parastellung zum Phenolhydroxyl, in der β -Phenoldicarbonensäure nehmen diesem Hydroxyl gegenüber beide Carboxyle die Orthostellung ein. Durch die nachstehenden Versuche habe ich festgestellt, dass durch die Chlorkohlenstoffreaction die beiden obigen isomeren Phenoldicarbonensäuren gleichzeitig aus Salicylsäure gebildet werden.

Tetrachlorkohlenstoff wirkt auf eine alkalische, schwach alkoholische Lösung von Salicylsäure am besten bei 120—130° ein. Der braunschwarz gefärbte Inhalt der längere Zeit bei dieser Temperatur digerirten Röhren wurde, nachdem man daraus Alkohol und überschüssigen Chlorkohlenstoff durch Verdampfen verjagt hatte, mit Wasser verdünnt, von ziemlich bedeutenden Harzabscheidungen abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt, wodurch ein brauner Niederschlag entstand. Der Lösung wurden die letzten Reste der darin enthaltenen Säuren durch Aether entzogen. Den mit dem Rückstand vom Aetherauszuge vereinigten Niederschlag löste ich in Wasser unter Zusatz von soviel Ammoniak, dass eine genau neutral reagirende Lösung entstand.

β -Phenoldicarbonensäure.

Die β -Phenoldicarbonensäure bildet ein sehr schwer lösliches, neutrales Bariumsalz; die neutralen Bariumsalze der α -Phenoldicarbon-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 284.

²⁾ Journ. pr. Chemie N. F. XIV, 93 XV. 301.

³⁾ Diese Berichte IX, 1271.

⁴⁾ Diese Berichte X. 1570.

säure und der in dem Gemenge stets vorhandenen, unzersetzten Salicylsäure sind dagegen in Wasser leicht löslich. Um etwa gebildete β -Phenoldicarbonensäure zu isoliren, wurde daher die obige neutrale Ammoniaksalzlösung mit Bariumchlorid versetzt und erhitzt. Es schied sich dabei in der That ein Bariumsalz als körnigkrystallinischer Niederschlag ab. Dieses lieferte beim Zersetzen mit Salzsäure eine Säure, welche in völlig reinem Zustande lufttrocken bei 239—240° schmolz, und deren wässrige Lösungen eine charakteristische, blaue Fluorescenz zeigten. Die Säure wurde an diesen Eigenschaften, so wie durch das Verhalten ihres Bariumsalzes unzweifelhaft als β -Phenoldicarbonensäure erkannt.

α -Phenoldicarbonensäure.

Aus der von dem ausgeschiedenen Bariumsalze abfiltrirten, neutralen Lösung fiel beim Ansäuern mit Salzsäure ein Niederschlag, aus welchem die vorhandene unzersetzte Salicylsäure nach dem Trocknen durch Auskochen mit Chloroform entfernt wurde. Der dabei ungelöst bleibende Rückstand wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt; ich erhielt so eine Verbindung in feinen, weissen Nadeln, welche sich bei einer vergleichenden Untersuchung als vollständig identisch mit der α -Phenoldicarbonensäure erwies.

Bei dem Verbrennen der Substanz wurden die folgenden Zahlen erhalten:

		Theorie.	Versuch.	
C ₈	96	52.75	52.55	52.31
H ₆	6	3.30	3.37	3.46
O ₅	80	43.95	—	—
	182	100.00		

Die Analyse des sauren Silbersalzes, welches durch Versetzen einer heissen, wässrigen Lösung der Säure mit Silbernitrat dargestellt wurde, lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet für C ₈ H ₅ AgO ₅ .	Gefunden.
Ag	37.37	37.08.

Durch die Chlorkohlenstoffreaction wird aus Salicylsäure vorwiegend α -Phenoldicarbonensäure, β -Phenoldicarbonensäure dagegen in weit geringerer Menge gebildet.