

In Wasser löst sich diese Alkoholsäure etwas leichter als Paroxymethylsalicylsäure. Sie wird weder durch Schwefelsäure noch durch Eisenchlorid gefärbt.

Die Salze der Alkalien, des Calciums und Bariums sind leicht löslich, dagegen erzeugen Eisenchlorid und Quecksilberchlorid in neutralen Lösungen sofort Niederschläge.

197. C. L. Reimer: Ueber die Einwirkung von Chloroform auf α - und β -Oxyisophtalsäure in alkalischer Lösung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXIX; eingegangen am 9. April.)

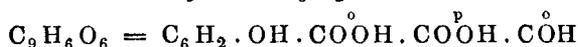
Durch Oxydation von Paraldehydosalicylsäure und Orthoaldehydoxydracylsäure haben Hr. Tiemann und ich dieselbe Phenoldicarbonsäure erhalten, welche Ost aus Salicylsäure und Kohlensäure dargestellt hat. Auf analogem Wege habe ich jetzt auch Ost's Phenoltricarbonsäure (Oxytrimesinsäure) zu gewinnen gesucht.

Versuche, in die Paraldehydosalicylsäure durch Kochen der alkalischen Lösung mit Chloroform einen zweiten Aldehydest einzuführen, ergaben kein Resultat, indem so gut wie keine Einwirkung stattfand. Dagegen wirkt Chloroform auf alkalische Lösungen der beiden Oxyisophtalsäuren, welche Tiemann und ich beschrieben haben ¹⁾, lebhaft ein.

Einwirkung von Chloroform auf α -Oxyisophtalsäure.

1 Theil α -Oxyisophtalsäure und $1\frac{1}{2}$ Theile Kaliumhydrat wurden in 3 Theilen Wasser gelöst und unter allmählichem Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Theilen Chloroform 5—6 Stunden gekocht. Nach Verjagung des überschüssigen Chloroforms wurde die hellbrann gefärbte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und mit Aether extrahirt. Der ätherischen Lösung werden die gebildeten Aldehyde durch Schütteln mit Natriumbisulfatlösung entzogen und aus letzterer durch Kochen mit Schwefelsäure wieder abgeschieden. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge krystallinisch aus. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in überschüssigem Ammoniak, fügt Salmiak und dann Magnesiumsulfat hinzu und lässt 1—2 Tage stehen. Es fällt dann ein schwer lösliches, krystallinisches Magnesiumsalz, welches man gut auswäscht und durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zersetzt.

Aldehydo- α -Oxyisophtalsäure.



Die hierbei sich abscheidende Säure krystallisirt aus Wasser in weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 260° schmelzen. Die Analyse

¹⁾ Diese Berichte X, 1562.

der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_9H_6O_6$ -

	Berechnet		Gefunden	
C ₉	108	51.43	51.63	51.35
H ₆	6	2.86	3.37	3.14
O ₆	96	45.71		
	210	100.00.		

Diese Aldehydosäure löst sich sehr leicht in siedendem, dagegen wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid färbt die Lösung blutroth. Die Verbindung lässt sich nicht sublimiren, sondern zersetzt sich schon von etwa 200° an unter Bräunung. Bei 260° schmilzt sie unter starker Gasentwicklung.

Gegen Alkalien verhält sie sich wie die bis jetzt bekannten Orthoaldehydoxybenzoësäuren, indem sie farblose neutrale, aber gelbe alkalische Lösungen bildet, welche beide grün fluoresciren.

In neutralen Lösungen der obigen Aldehydosäure geben Calcium- und Magnesiumsalze keine Niederschläge, Bariumchlorid erzeugt nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen, eine krystallinische Fällung. Das neutrale Silbersalz fällt als unlöslicher, gelatinöser Niederschlag, welcher beim Trocknen über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser zurückhält, bei 100° wasserfrei wird, gleichzeitig aber sich schwärzt. Die Silberbestimmung ergab in dem über Schwefelsäure getrockneten Salz:

	Berechnet auf $C_9H_4O_6Ag_2 + aq$		Gefunden	
Ag	48.87		48.62	48.54

und in dem bei 100° getrockneten Salz:

	Berechnet für $C_9H_4O_6Ag_2$		Gefunden	
Ag	50.94		50.65.	

Eisenchlorid färbt neutrale Lösungen der Aldehydo- α -Oxyisophtalsäure dunkelroth, beim Erwärmen fällt ein flockiger Niederschlag.

Versetzt man eine Lösung der freien Säure mit Silbernitrat, so fällt ein krystallinisches saures Silbersalz, welches in heissem Wasser leicht löslich ist.

Die basischen Salze sind mit Ausnahme derer der Alkalimetalle meist schwer löslich, z. B. das Calcium-, Barium- und Magnesiumsalz. Das basische Kupfersalz zeigt genau dasselbe Verhalten, wie das der Orthoaldehydosalicylsäure. Es löst sich, frisch gefällt, in überschüssigem Ammoniak auf, fällt aber beim Erhitzen wieder aus und ist nun fast unlöslich in Ammoniak.

Paraldehydosalicylsäure.

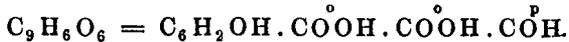
Die von dem Magnesiumsalz der Aldehydo- α -Oxyisophtalsäure abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Ansäuern einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser, den bei 248° liegenden Schmelzpunkt, die kirschrothe Eisenchloridreaction

u. s. w. als Paraldehydosalicylsäure zu erkennen giebt. Die Bildung dieser Aldehydosäure aus α -Oxyisophtalsäure erfolgt offenbar ganz analog der des Paroxybenzaldehyds aus Paroxybenzoesäure¹⁾.

Einwirkung von Chloroform auf β -Oxyisophtalsäure

Man verfährt hierbei ebenso wie bei α -Oxyisophtalsäure. Es entsteht nur ein Aldehyd, welcher, nachdem er von unveränderter Oxyisophtalsäure durch Natriumbisulfit getrennt ist, durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wird.

Aldehydo- β -Oxyisophtalsäure.



Dieser Körper krystallisirt in langen, meist büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei 237—238° unter Zersetzung schmelzen.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{aq}$.

	Berechnet		Gefunden	
C ₉	108	49.31	49.13	48.94
H ₇	7	3.20	3.27	3.49
O ₆ $\frac{1}{2}$	104	47.49		
	<hr/>			
	219	100.00.		

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigt diese Aldehydosäure eine auffallende Uebereinstimmung mit der β -Oxyisophtalsäure. Beide zeigen ähnliche Krystallformen, annähernd gleiche Löslichkeit und gleiche Eisenchloridreaction. Ihre Schmelzpunkte differiren nur um 2°. Beide zeigen in Lösungen eine charakteristische blaue Fluorescenz, welche auf Zusatz von Salzsäure verschwindet.

Bei gelindem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure lösen sich beide zu stark fluorescirenden Flüssigkeiten. Auf Zusatz von Wasser wird aber β -Oxyisophtalsäure nicht wieder ausgefällt, während sich Aldehydo- β -Oxyisophtalsäure als Krystallbrei ausscheidet.

Die alkalischen Lösungen der Aldehydo- β -Oxyisophtalsäure sind farblos. Die Verbindung lässt sich nicht unzersetzt sublimiren. Während der grösste Theil verkohlt, bildet sich ein unbedeutendes Sublimat von weissen, in Wasser schwer löslichen Nadeln, welche sich mit Eisenchlorid rothviolett färben.

Von den neutralen Salzen der Aldehydo- β -Oxyisophtalsäure sind das Calcium- und Magnesiumsalz leicht, das Bariumsalz dagegen sehr schwer löslich. Das neutrale Silbersalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten. Seine ammoniakalische Lösung schwärzt sich beim Erhitzen nicht. Eisen-

¹⁾ K. Reimer und F. Tiemann, diese Berichte IX, 1267.

chlorid färbt neutralisirte Lösungen der Säure dunkelroth, ohne eine Fällung hervorzurufen.

Ans einer Lösung der freien Säure wird durch Silbernitrat nichts gefällt.

In ammoniakalischen Lösungen geben Calciumchlorid und Magnesiumsulfat keine Fällung, wohl aber Bariumchlorid. Kupfersulfat giebt in schwach ammoniakalischer Lösung einen grünen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak leicht löst.

Oxydation der Aldehydo-Oxyisophtalsäuren.

Die Oxydation der beschriebenen Aldehydo-Oxyisophtalsäuren gelingt nicht, wie die der Aldehydo-Oxybenzoësäuren, durch Schmelzen mit Kaliumhydrat, indem hierbei stets Kohlensäureabspaltung stattfindet. Beim Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze entsteht ein schwer löslicher Niederschlag, der sich sofort als ein Gemenge von α - und β -Oxyisophtalsäure zu erkennen giebt. Letztere bildet sich in geringer Menge und lässt sich durch Fällen der neutralisirten Lösung mit Bariumchlorid abtrennen.

Um also die Aldehydo-Oxyisophtalsäuren zu Phenoltricarbonsäuren zu oxydiren, habe ich Kaliumpermanganat anwenden müssen. 1 Theil der betreffenden Aldehydosäure wird zu diesem Zweck in einem geringen Ueberschuss von Kaliumhydrat gelöst, mit 100 Theilen Wasser verdünnt und nach und nach mit 2—3 Theilen krystallisirten Kaliumpermanganats versetzt. Es empfiehlt sich, die Flüssigkeit dabei kühl zu halten, da sonst leicht eine weitergehende Oxydation zu Oxalsäure eintritt. Nach vollendeter Reduction des Permanganats filtrirt man, säuert mit Salzsäure an, schüttelt mit Aether aus und entfernt die noch unoxydirte Aldehydosäure durch Natriumbisulfit. Den Aether destillirt man darauf im Wasserbade ab.

Man erhält so aus beiden Aldehydooxyisophtalsäuren denselben Körper. Derselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen und schmilzt erst über 270° . Bei einer Vergleichung mit Ost's Oxytrimesinsäure zeigte es sich, dass beide im Wesentlichen gleiche Eigenschaften haben. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, dagegen schwer in Aether, geben fast unlösliche neutrale Calcium- und Bariumsalze, schwer löslich basische Magnesiumsalze u. s. w. Während aber Ost's Säure eine, wenn auch nicht sehr intensive rothe Färbung mit Eisenchlorid giebt, zeigte meine Säure keine Eisenchloridreaction. Ausserdem fluoresciren die Lösungen von Ost's Säure blau, die von meiner nicht. Wahrscheinlich rührt dies davon her, dass Ost's Säure eine geringe Beimengung von β -Oxyisophtalsäure enthält, welche sich bei der grossen Aehnlichkeit beider Verbindungen nicht leicht davon trennen lässt. Wenigstens haben mannigfache Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

Es ist mir leider nicht möglich gewesen, die von mir dargestellte Säure zu analysiren. Abgesehen davon, dass nur ein Theil der Aldehydooxyphtalsäuren durch Permanganat oxydirt wird, bietet auch die Isolirung der gebildeten Tricarbonensäure Schwierigkeiten. Da sie nämlich in Wasser sehr leicht, in Aether aber schwer löslich ist, so lässt sie sich nur partiell mit Aether extrahiren; und beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Natriumbisulfit nimmt der Aether schwefelige Säure auf, wodurch seine Löslichkeit für Oxytrimesinsäure noch verringert wird, so dass dieselbe grossentheils in das Natriumbisulfit übergeht.

Da es mir nicht möglich ist, diese Arbeit fortzusetzen, so habe ich mich veranlasst gesehen, die bisherigen Resultate trotz ihrer Unvollständigkeit der Gesellschaft mitzutheilen.

198. A. W. Hofmann: Ueber die Aethyläther der Pyrogallussäure und das Cedrret der Aethylreihe.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXX; vorgetragen vom Verfasser.)

Versuche¹⁾, welche ich der Gesellschaft vor einigen Wochen mittheilte, haben in dem Cedrret einen Abkömmling des Dimethyläthers der Pyrogallussäure erkennen lassen. Angesichts dieses Ergebnisses lag der Gedanke nahe, homologe Cedrrete zu studiren. Diese Studien, bei denen ich mich wiederum der werthvollen Hülfe des Hrn. Dr. Georg Körner erfreute, haben sich zunächst der aus dem Pyrogallussäure-Diäthyläther entstehenden Verbindung zugewendet.

Ueber die Aethyläther der Pyrogallussäure liegt bereits eine dankenswerthe Arbeit von Hrn. R. Benedikt²⁾ vor. Zur Darstellung derselben hat sich dieser Forscher des Verfahrens bedient, welches zuerst von Zeise für die Erzeugung des Mercaptans eingeführt, und später von Hrn. v. Gorup-Besanez³⁾ zur Gewinnung von Guajacol angewendet worden ist, nämlich der Wechselwirkung zwischen äthylschwefelsauren und den Salzen der Säure, deren Aether erhalten werden soll. Hr. Benedikt hat auf diese Weise den Monoäthyläther und einen Diäthyläther der Pyrogallussäure erhalten, von denen er den ersteren als eine bei 95^o schmelzende, krystallinische Materie, den letzteren als eine constant bei 262^o siedende, bei —10^o nicht erstarrende Flüssigkeit beschreibt.

Bei meinen Versuchen wurde im Wesentlichen nach dem Verfahren gearbeitet, welches Hr. Benedikt beschrieben hat, d. h. es wurden Pyrogallussäure, Aetzkali und äthylschwefelsaures Kalium mit

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XI, 329.

²⁾ R. Benedikt, diese Berichte IX, 125.

³⁾ v. Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 247.