

	Gefunden			
	I.	II.	III.	
C	35.41	34.81	—	pCt.
H	4.61	4.53	—	»
AgBr + AgJ	—	—	95.31	»

Der Körper ist also durch Addition von 1 Molekül unterbromiger Säure entstanden. Dass aber im Anfang zwei Atome Brom aufgenommen werden, von denen erst später durch die Einwirkung des Wassers das eine durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, wurde durch einen Titirversuch festgestellt. 0.8027 g des Jodids wurden in wässriger Lösung durch Digestion mit Chlorsilber quantitativ in das Chlorid verwandelt, das Filtrat auf 200 ccm aufgefüllt und je 50 ccm der Lösung mit Bromwasser behandelt, bis sich die Sättigung durch Gelbfärbung zu erkennen gab. In zwei Versuchen wurden 5.4 ccm von dem Bromwasser gebraucht, von welchem 1 ccm 0.0184 g Brom enthielt. Dies entspricht also 0.0995 g Brom, während die Theorie 0.0927 g erfordert.

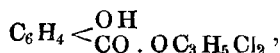
#### 443. Christian Göttig: Ueber die Bildung von Chlorhydrinestern der Metaoxybenzoësäure und einen neuen Ester dieser Säure.

(Eingegangen am 12. August.)

Eine kürzlich<sup>1)</sup> mitgetheilte Methode zur Darstellung eines Dichlorhydrinesters der Salicylsäure hat bei ihrer Anwendung behufs Gewinnung entsprechender Ester der Metaoxybenzoësäure theilweise analoge Resultate ergeben.

Bei Behandlung einer Lösung von Metaoxybenzoësäure in Glycerin mit Salzsäuregas entstehen im Wesentlichen zwei äusserlich unterscheidbare Materien, deren Mengenverhältniss von dem Wärmegrade, bei welchem die Salzsäure einwirkt, sowie auch vielleicht von der Concentration der Lösung abhängig ist.

Bei beträchtlich unterhalb 100° C. liegender Temperatur erhielt ich unter Anwendung nicht sehr concentrirter Lösungen den wohlkrystallisirten Metaoxybenzoësäure-β-Dichlorhydrinester,



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 508.

und daneben in geringerer Menge eine fettartige, zunächst dickflüssige, später fest werdende Substanz, welche einen isomeren Dichlorhydrinester zu enthalten scheint.

Bei Temperaturen über  $100^{\circ}\text{C}$ . entstand dagegen hauptsächlich der fettartige Körper, während der krystallisirte  $\beta$ -Dichlorhydrinester in geringerer Menge sich bildete.

Zu diesen Ergebnissen führten folgende Versuche:

a) 30 g Metaoxybenzoësäure wurden in 300 g reinen Glycerins gelöst und bei  $86^{\circ}\text{C}$ . 5 Stunden mit getrocknetem Salzsäuregas behandelt, wobei sich nach dem Erkalten ein krystallinischer Körper ausschied, welcher theils aus heissem Wasser, theils aus anderen Lösungsmitteln umkrystallisirt und untersucht wurde: Der Schmelzpunkt lag immer bei etwa  $90^{\circ}\text{C}$ . Die Elementaranalyse, welche mit Bleichromat und vorgelegtem Silber, sowie die Chlorbestimmung, die nach der Methode von Carius ausgeführt wurde, ergaben folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden			
	für $\text{C}_8\text{H}_4\left(\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\right) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$		I.	II.	III.	IV.
C	120	48.31	48.14	48.35	48.43	— pCt.
H	10	4.01	4.21	4.18	4.61	— »
Cl	70.74	28.48	—	28.5	—	28.07 »
O	48	19.21	—	—	—	— »
	<hr/>					
	248.74	100.00				

Aus der von dieser krystallinischen Substanz abfiltrirten Flüssigkeit schied sich auf Zusatz von Wasser ein Gemenge einer fettartigen sowie einer krystallinischen Substanz aus. Letzterer Stoff wurde durch Behandlung mit heissem Wasser von dem fettartigen getrennt und untersucht, wobei sich Resultate ergaben, welche die Identität dieses Körpers mit dem ohne Zusatz von Wasser auskrystallisirten Stoffe nicht im Zweifel liessen.

b) In 40 g Metaoxybenzoësäure, welche durch 225 g reinen Glycerins bei ca.  $105^{\circ}\text{C}$ . aufgelöst war, wurde bei dieser Temperatur im Salzwasserbade ca. 11 Stunden trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Erkalten waren nur geringe Mengen einer in fester Form ausgeschiedenen Substanz zu bemerken. Auf Zusatz von Wasser wurden jedoch dieselben beiden Körper, wie sub a) beschrieben, sichtbar, aber in der Hauptsache die fettartige Materie neben geringer Menge einer weissen krystallinischen Masse. Die letztere wurde durch heisses Wasser getrennt, aus dem sie in sehr langen weissen dünnen Nadeln krystallisirt.

Die Identität dieser Substanzen mit den bei  $86^{\circ}\text{C}$ . gewonnenen krystallisirten Körpern ergab sich durch die Untersuchung. Der

Schmelzpunkt lag bei ca. 90° C. und die Analyse ergab Resultate, welche ebenfalls mit der Formel  $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO \end{matrix} . OC_3H_5Cl_2$  im Einklang standen.

Da jedoch drei Körper von derselben procentischen Zusammensetzung theoretisch möglich sind, so mussten zur Feststellung der Constitution die Producte der Verseifung ermittelt werden, wodurch folgende Ergebnisse festgestellt wurden:

Bei Behandlung des Körpers mit Kalihydrat oder Natronhydrat unter Erwärmung entstand unter heftiger Reaction ein chloroformähnlich riechender flüchtiger Stoff, der sich als Epichlorhydrin erwies. Aus der im Destillationsgefäße zurückbleibenden Flüssigkeit wurde durch Salzsäure Metaoxybenzoësäure gefällt.

Nach diesen Versuchen konnte der krystallinische Körper als ein Dichlorhydrinester der Metaoxybenzoësäure bezeichnet werden.

Wäre die Substanz der Metachlorbenzoësäureester eines Monochlorhydrinesters  $C_6H_4 < \begin{matrix} Cl \\ CO \end{matrix} . OC_3H_5O HCl$ , so hätte beim Verseifen nicht Metaoxybenzoësäure, ferner nur ein Monochlorhydrin, aber nicht Epichlorhydrin entstehen können, welches sich nur aus Dichlorhydrinen bei Gegenwart von Alkalien bildet.

Dass hier endlich die  $\beta$ -Verbindung vorliegt, geht wohl daraus hervor, dass der betreffende Körper sich hauptsächlich bei Temperaturen unter 100° bildet, insofern auch das  $\beta$ -Dichlorhydrin, durch dessen Einwirkung auf Metaoxybenzoësäure oder deren Chlorid sich die Entstehung des Esters wahrscheinlich erklärt, hauptsächlich unter 100° C. aus Glycerin und Salzsäure entsteht, während bei höheren Wärmegraden fast nur  $\alpha$ -Dichlorhydrin erhalten wird.

Der Metaoxybenzoësäure- $\beta$ -Dichlorhydrinester bildet aus Wasser krystallisirt lange dünne Nadeln, aus Benzol sternförmige Aggregate, aus Alkohol meist plättchenförmige Gebilde, welche bei etwa 90° C. schmelzen. Mit Alkalien zerfällt er bei etwa 100° C. unter Bildung von Epichlorhydrin.

Berlin, den 11. August 1891.