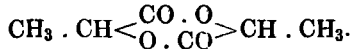


520. Richard Anschütz: Ueber Salicylidbildung.

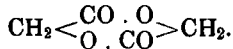
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. December.)

Nur ein einziger Vertreter der Lactide: das Lactid selbst ist zur Zeit genauer bekannt. Auf Grund seines chemischen Verhaltens und seiner Dampfdichte ertheilt man ihm die Formel:

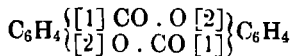


Dem aus der Glycolsäure, dem nächst niederen Homologen der Milchsäure erhaltenen Glycolid schreibt man meist die entsprechende Constitution zu:



Allein, vergegenwärtigt man sich, wie verschieden die physikalischen Eigenschaften beider Verbindungen sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass zur Bildung des Glycolids, wenn auch die in ihm vorhandenen Carbonylgruppen und Sauerstoffatome in lactidartiger Weise gebunden sind, doch mehr Glycolsäurereste beigetragen haben müssen, als zur Bildung des Lactids Milchsäurereste. Ich werde später auf diesen Punkt näher eingehen.

Aromatische Verwandte des Lactids sind so gut wie unbekannt. In nahen theoretischen Beziehungen zu dem Lactid würde allerdings das sogen. Salicylid stehen, wenn ihm in der That die ihm öfter beigelegte Constitutionsformel:



zukäme. Aber das unter diesem Namen beschriebene Reactionsproduct von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure oder Natriumsalicylat trägt nicht die Merkmale einer einheitlichen, chemischen Verbindung an sich. Schon vor Jahren habe ich mich zu verschiedenen Malen bemüht, die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure aufzuklären. Die Reaction drängte sich mir immer wieder auf, als ich gemeinschaftlich mit meinen Freunden G. D. Moore¹⁾ und Orren W. Emery²⁾ zeigte, wie sich Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid mit Salicylsäure umsetzen. Ich hatte jedoch damals keine wesentlich besseren Ergebnisse zu verzeichnen, als seiner Zeit Ch. Gerhardt, Kraut und H. Schiff. Vor Jahresfrist gelang es mir endlich, Be-

¹⁾ Ann. d. Chem. 228, 303; 239, 314.

²⁾ Ann. d. Chem. 239, 301.

dingungen der Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Salicylsäure zu ermitteln, unter denen, statt der früher stets fast ausschliesslich gebildeten harzartigen Producte, zwei krystallisirbare Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung entstehen, die sich durch Chloroform trennen lassen.

Ich nenne die in Chloroform lösliche Verbindung: Salicylid, die in Chloroform unlösliche Verbindung, welche wahrscheinlich ein höheres Moleculargewicht besitzt als das Salicylid: Polysalicylid.

Zur Darstellung beider Verbindungen löst man die Salicylsäure in einem indifferenten Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol auf und fügt unter Erwärmen zu dieser Lösung die gleiche Menge Phosphoroxchlorid. Allmählich scheidet sich dunkel gefärbte Metaphosphorsäure an den Gefässwänden ab und die Flüssigkeit erfüllt sich mit einer immer dichter werdenden Ausscheidung. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung nimmt man die Phosphorverbindungen mit Eis auf, behandelt das Reactionsproduct mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser, trocknet die blendend weisse Masse und kocht sie mit Chloroform aus.

Indem ich eine eingehendere Besprechung der auf diesem Wege von mir aus Salicylsäure, *o*- *m*- und *p*-Homosalicylsäure dargestellten neuen Verbindungen einer demnächst in den Ann. d. Chem. erscheinenden Abhandlung überlasse, beschränke ich mich im Nachfolgenden auf eine kurze Uebersicht der Ergebnisse meiner Untersuchung.

Salicylid-Chloroform $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{CO} \\ [2] \text{O} \end{array} \right\} \right]_4 \cdot 2 \text{CHCl}_3$, scheidet sich aus seiner Chloroformlösung in prachtvollen, durchsichtigen Krystallen ab. Auf meine Bitte veranlasste Herr Prof. Hintze in Breslau die krystallographische Prüfung des Salicylid-Chloroforms, welche darauf hin Herr Privatdozent Milch die Güte hatte auszuführen und zwar mit folgendem Resultat:

»Das Salicylid-Chloroform krystallisirt im tetragonalen System.«

$$a : c = 1 : 1.4530.$$

»Beobachtete Formen $o(111)P$. $c(001)0P$.

	berechnet:	gemessen:
$o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 78^\circ 58'$		$79^\circ 2'$
$o : o = 111 : 11\bar{1} = 51^\circ 54'$		$51^\circ 53'$
$o : c = 111 : 001 = *$		$64^\circ 3'$

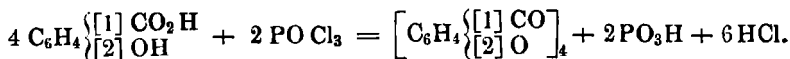
»Die farblosen Krystalle zeigen herrschend die Pyramide und stets auch die Basis, obschon meist von geringer Ausdehnung. Doppelbrechung stark und negativ; das einachsige Interferenzkreuz zeigt höchstens eine ganz schwache Oeffnung beim Drehen des Krystalls.«

Salicylid, $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] & \text{CO} \\ [2] & \text{O} \end{Bmatrix} \right]_4$, aus seiner Chloroformverbindung erhalten, schmilzt bei 261—262° constant. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Von starker, kochender Natronlauge wird es sehr langsam in Salicylsäure zurückverwandelt. Mit Phenol auf 220° erhitzt, geht es allmählich in Salol über.

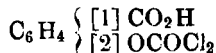
Polysalicylid: $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] & \text{CO} \\ [2] & \text{O} \end{Bmatrix} \right]_x$, ist in Chloroform und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich oder nur spurenweise löslich. Aus heissem Nitrobenzol oder Phenol, worin es etwas löslicher ist, krystallisirt es in mikroskopischen Nadelchen, die bei 322—325° zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmelzen, ohne dass dabei eine Gasentwicklung wahrnehmbar wäre. Gegen Natronlauge und Phenol verhält es sich wie das Salicylid, nur wird es durch Phenol etwas leichter in Salol verwandelt als das Salicylid. Mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr erhitzt, geht es in Salicylsäuremethylester, mit Anilin gekocht in Salicylanilid über. Acetylchlorid ist auf beide Salicylide ohne Wirkung.

Bekanntlich wurde das Salol zuerst durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch äquimolecularer Mengen Salicylsäure und Phenol erhalten. Man könnte auf den Gedanken kommen, dass bei dieser Reaction die beiden Salicylide als Zwischenproducte auftreten, aus denen durch Umsetzung mit Phenol das Salol sich bildet. Aber Bildung und Eigenschaften der Salicylide, die ich eben beschrieben habe, zeigen, und ein besonderer Versuch bestätigte dies, dass beim Behandeln der Salicylide und Phenol mit kochendem Phosphoroxychlorid nur das Phenol angegriffen wird, während die Salicylide unverändert wiedergewonnen werden.

Die Bildung des Salicylides aus Salicylsäure und Phosphoroxychlorid kann man durch die Gleichung ausdrücken:

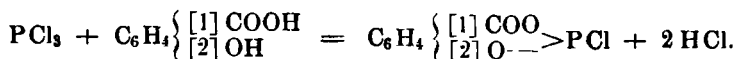


Ueber den Mechanismus der Reaction giebt diese Gleichung keinen Aufschluss. Nach ihr würden zur Salicylidbildung auf 552 Theile Salicylsäure (4 Moleküle) 308 Theile Phosphoroxychlorid (zwei Moleküle) genügen. Allein es hat sich herausgestellt, dass man einen beträchtlichen Ueberschuss an Phosphoroxychlorid, mindestens die gleiche Menge wie die Salicylsäure anzuwenden hat. Die erste Phase der Reaction wird unter diesen Umständen in der Bildung der Verbindung:

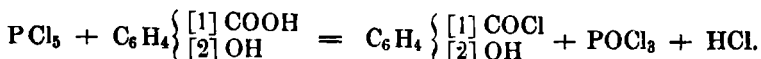


bestehen. Vier Moleküle dieses Körpers, des *o*-Carboxylphenyl-ortho-phosphorsäuredichlorids, könnten sich alsdann zu Salicylid umsetzen unter Regenerierung des Phosphoroxychlorids.

Nimmt man diese Auffassung als richtig an, so wäre nunmehr das Verhalten der Salicylsäure gegen die Chloride des Phosphors und das Phosphoroxychlorid durch die folgenden Gleichungen zu veranschaulichen:



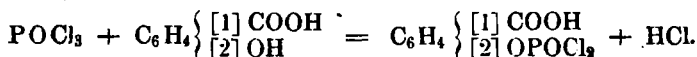
I. Phase



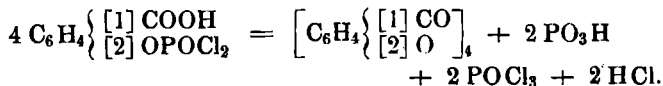
II. Phase



I. Phase



II. Phase



Die Homosalicylide oder Kresotide.

Technisch leicht zugänglich sind die *o*-, *m*- und *p*-Homosalicylsäure, auch β -, γ - beziehungsweise α -Kresotinsäure genannt. Phosphoroxychlorid wirkt unter Anwendung indifferenten Verdünnungsmittel auf diese drei Säuren ganz in demselben Sinne ein, wie auf Salicylsäure. Besonders leicht unterliegt die *o*-Homosalicylsäure oder β -Kresotinsäure der Salicylidbildung. Die in der *o*-Homosalicylsäure neben der Hydroxylgruppe stehende Methylgruppe begünstigt offenbar die Salicylidbildung in ähnlicher Weise, wie die wachsende Zahl der Alkylgruppen in den Säuren der Maleinsäure- und Aethylenbernsteinsäuregruppe die Neigung zur Anhydridbildung erhöht.

o-Homosalicylid - Chloroform, $\left[\text{CH}_3 [3] \text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{CO} \\ [2] \text{O} \end{array} \right. \right]_4 \cdot 2 \text{CHCl}_3$, ist in Chloroform weit schwerer löslich als das Salicylid-Chloroform und weit beständiger. Beim Erhitzen auf 100° verliert es sein Chloroform.

o-Homosalicylid oder β -Kresotid, $\left[\text{CH}_3 [3] \text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{CO} \\ [2] \text{O} \end{array} \right. \right]_4$ aus der reinen Chloroform-Verbindung dargestellt, schmilzt bei 293

bis 295° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als das Salicylid.

Hr. Privatdocent Milch hatte die Freundlichkeit, die ungemein kleinen $\frac{2}{3}$ Krystalle des *o*-Homosalicylid-Chloroforms zu untersuchen, worüber mir Hr. Professor Hintze folgende Mittheilung zukommen liess:

»Das *o*-Homosalicylid-Chloroform ist ebenfalls tetragonal und optisch negativ. Auch zeigen die Krystalle dieselbe Combination von Pyramide (111) mit Basis (001), wie die des Salicylid-Chloroforms. Auch die Winkel sind jedenfalls sehr ähnlich. Gemessen wurde:

$$c : o = (001)(111) = 64^{\circ} 36',$$

aber nur approximativ wegen ungenügender Beschaffenheit der Krystalle, so dass man nicht sicher sagen kann, ob und wie gross ein Unterschied zwischen dem *o*-Homosalicylid-Chloroform und dem Salicylid-Chloroform vorhanden ist.«

m-Homopolysalicylid oder Poly- γ -Kresotid, $\left[\text{CH}_3 [4] \text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{CO} \\ [2] \text{O} \end{array} \right\} \right]_x$. Aus der *m*-Homosalicylsäure konnte ich bis jetzt nur ein in Chloroform unlösliches Salicylid erhalten, das dem Polysalicylid gleicht und daher als *m*-Homopolysalicylid bezeichnet werden soll. Das zur Analyse aus Phenol umkrystallisirte *m*-Homopolysalicylid schmolz von 292—294°.

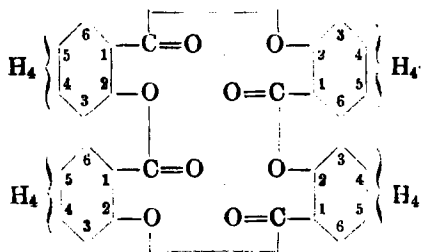
p-Homosalicylid oder α -Kresotid, $\left[\text{CH}_3 [5] \text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{CO} \\ [2] \text{O} \end{array} \right\} \right]_4$ ist in kochendem Chloroform löslich, vermag aber keine Krystall-Chloroform-Verbindung zu bilden. Es schmilzt bei 295—297°.

Die Schmelzpunkte der drei Homosalicylide liegen sehr nahe bei derselben Temperatur, allein die drei Verbindungen unterscheiden sich scharf durch ihr Verhalten gegen Chloroform.

Was die Moleculargrösse des Salicylids anlangt, so war ich anfangs geneigt, dem Salicylid die Formel $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{CO—O} [2] \\ [2] \text{O—CO} [1] \end{array} \right\} \text{C}_6 \text{H}_4$ zuzuertheilen, weil es in seiner Krystall-Chloroform-Verbindung auf ein Molekül Chloroform zweimal den zweiwerthigen Rest $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{CO} \\ [2] \text{O} \end{array} \right\}$ enthält. Das Salicylid wäre alsdann ein Analogon des Lactids gewesen, von welchem letzteren ich feststellte, dass es sich aus Chloroform umkrystallisiren lässt, jedoch ohne Krystall-Chloroform zu binden, während das Glycolid in Chloroform völlig unlöslich ist.

Allein Moleculargewichtsbestimmungen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Georg Schröter ausführte und deren Einzelheiten wir demnächst an anderer Stelle mitzuthemen beabsichtigen, lehrten, dass die Schmelzpunktserniedrigung der Phenollösung von Salicylid scharf

für die Formel $C_{28}H_{16}O_8$ stimmende Werthe ergab. Danach kommt dem Salicylid sehr wahrscheinlich die folgende Structurformel zu:



Es läge alsdann im Salicylid ein Körper vor, bei dem sich zwölf Kohlenstoffatome und vier Sauerstoffatome an der Bildung eines Ringes theilhaft hätten.

Entsprechende Werthe ergaben die Phenollösungen von *o*-Homosalicylid und *p*-Homosalicylid, denen daher im Vorhergehenden ebenfalls die vervierfachen Formeln beigelegt wurden. Polysalicylid ist auch in 100° warmem Phenol zu wenig löslich, um auf diesem Wege eine Moleculargewichtsbestimmung zu gestatten. Lactid bewirkte eine Schmelzpunkterniedrigung des Phenols, die scharf der Formel $C_6H_8O_4$ entsprach, während Glycolid Werthe ergab, die zwischen dem Fünf- und Sechsfachen der Formel $C_2H_2O_2$ lagen, allein das Glycolid war noch nicht völlig rein.

Nach den Ergebnissen der Moleculargewichtsbestimmungen wäre es vielleicht am zweckmässigsten, wenn man den Namen

Lactid durch Dilactid

und die Namen

Salicylid durch Tetrasalicylid

o-Homosalicylid durch Tetra-*o*-homosalicylid

p-Homosalicylid durch Tetra-*p*-homosalicylid

ersetzen würde.

Verallgemeinert man die bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Salicylsäure *o*-, *m*- und *p*-Homosalicylsäure bis jetzt erhaltenen Ergebnisse, so kann man nunmehr zwei Klassen von Salicyliden unterscheiden. Vertreter der ersten Klasse: der Salicylide sind:

das Salicylid,

das *o*-Homosalicylid oder β -Kresotid,

das *p*-Homosalicylid oder α -Kresotid.

Wie das Lactid sind die »Salicylide« in Chloroform löslich.

Vertreter der zweiten Klasse: der Polysalicylide sind:

das Polysalicylid,

das *m*-Homo-polysalicylid oder Poly- γ -kresotid.

Die hierher gehörigen Verbindungen enthalten vermuthlich noch mehr als vier Reste der entsprechenden Säuren in lactidartiger Bindung. Wie das Glycolid sind die »Polysalicylide« in Chloroform unlöslich.

Das weitere Studium der »Lactide« und »Salicylide« bitte ich die Fachgenossen mir noch auf einige Zeit zu überlassen.

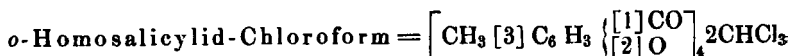
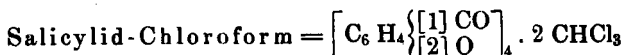
Bonn, November 1892.

521. R. Anschütz: Ueber die Darstellung von reinem Chloroform mittelst Salicylid-Chloroform.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. Dezember.)

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich erwähnt, dass das Salicylid und das *o*-Homosalicylid die Fähigkeit besitzen, sich mit Chloroform zu ausgezeichnet krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen von der Zusammensetzung:



In diesen beiden Substanzen ist das Chloroform nur lose mit den Salicyliden verbunden, es entweicht bei gelindem Erwärmen, es spielt dieselbe Rolle, wie das Krystallwasser in so vielen Salzen. Wir müssen es als Krystall-Chloroform auffassen.

Es liegt auf der Hand, dass man eine solche Krystall-Chloroform haltige Verbindung dazu verwenden könnte, um mit ihrer Hülfe reines Chloroform darzustellen. Eine derartige Verbindung wird sich um so mehr zur Herstellung von reinem Chloroform eignen, je reicher an Chloroform sie ist, je leichter sie sich bildet und je unlöslicher sie ist. Alle diese Erfordernisse kommen dem Salicylid- und *o*-Homosalicylid-Chloroform in hohem Maasse zu. Die beiden Krystall-Chloroformverbindungen bestehen zu fast einem Drittel — 33.24 pCt. bezw. 30.8 pCt. — aus Chloroform. Im geschlossenen Gefäss halten sich beide Verbindungen beliebig lange unverändert.

An der Luft verliert das Salicylid-Chloroform im Verlauf von 24 Stunden sein Chloroform grösstentheils, während das *o*-Homosalicylid-Chloroform in drei Monaten nur zwei Procent seines Chloroforms abgegeben hatte.

Die beiden Chloroformverbindungen sind in Chloroform schwer löslich, das *o*-Homosalicylid-Chloroform etwa dreimal so schwer als