

der betreffenden Flüssigkeiten krystallisirt das Natriumdithionat wieder unverändert aus.

0.3632 g Sbst.: 0.2125 g Na_2SO_4 .

$\text{S}_2\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 19.01. Gef. Na 18.97.

Ganz analog verhält sich eine concentrirte Natriumdithionatlösung gegen Natriumstannitlösung.

1.3015 g Sbst.: 0.1915 g H_2O , 0.7630 g Na_2SO_4 .

$\text{S}_2\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 14.88, Na 19.01.

Gef. » 14.71, » 18.98.

Die Dithionate sind unter diesen Umständen sehr beständig.

Staatliches hygienisches Institut. Hamburg.

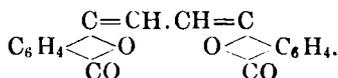
570. Arnold Reissert und W. Engel:

Zur Kenntniss der Dibenzoyläthan-*o-o*-dicarbonsäure und ihrer Anhydride¹⁾.

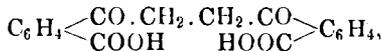
[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Das durch Einwirkung von Bernsteinsäure auf Phtalsäureanhydrid unter Zubülfenahme von Alkaliacetat als Condensationsmittel von Gabriel und Michael²⁾ zuerst dargestellte Aethindiphtalid hat unzweifelhaft die Constitution eines Dilactons:



Ebenso kann über die Constitution der durch Verseifung daraus entstehenden Dibenzoyläthan-*o-o*-dicarbonsäure:



ein Zweifel nicht bestehen.

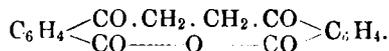
Zwischen diesen beiden Verbindungen, die sich durch eine Differenz von 2 H_2O von einander unterscheiden, stehen zwei Körper, welche durch Wasserentziehung aus der Dibenzoyläthandicarbonsäure erhalten werden, und deren empirische Formel 1 Mol. Wasser weniger aufweist als die Säure. Sie sind als α und β -Anhydrid³⁾ bezeichnet worden und enthalten keine freien Carboxylgruppen mehr.

¹⁾ Aus der Dissertation von W. Engel, Marburg 1905.

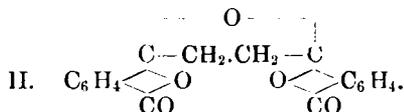
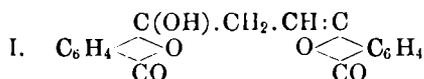
²⁾ Diese Berichte 10, 1559 [1877].

³⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte 10, 2207 [1877]; Roser, diese Berichte 17, 2622 [1884]; 18, 3116 [1885].

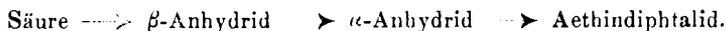
Ueber die Constitution dieser Anhydride konnte bisher eine sichere Entscheidung nicht getroffen werden. Das zuerst erhaltene sogenannte α -Anhydrid entsteht beim Schmelzen der Dibenzoyläthandicarbonensäure. Gabriel und Michael legten ihm die normale Formel eines inneren Anhydrids der Dicarbonensäure bei:



Roser stellte das β -Anhydrid durch Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure dar und zog neben der obigen Formel noch die beiden folgenden in Betracht:



Während concentrirte Schwefelsäure die Dibenzoyläthandicarbonensäure zum Aethindiphtalid löst, entsteht nach Roser bei neunstündigem Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure im Rohr das auch beim Schmelzen der Säure sich bildende α -Anhydrid neben Aethindiphtalid, bei einstündiger Einwirkung der Salzsäure dagegen β -Anhydrid. Endlich geht das α -Anhydrid beim weiteren Einschliessen mit Salzsäure in Aethindiphtalid über. Wir erkennen also einen stufenweisen Uebergang der Säure in das Aethindiphtalid, welcher in folgender Reihenfolge verläuft:



Unsere Versuche über die Anhydrisirung der Säure ergaben Folgendes. Zunächst wurden Versuche angestellt, durch verschieden stark wirkende Anhydrisirungsmittel die Säure in die verschiedenen Anhydride überzuführen; dabei erhielten wir stets nur entweder reines Aethindiphtalid oder ein Gemenge dieser Verbindung mit dem β -Anhydrid.

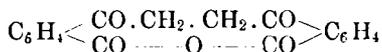
Darauf wurde das reine β -Anhydrid der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln unterworfen. Nach den Roser'schen Versuchen sollte man erwarten, dass daraus zunächst α -Anhydrid und dann Aethindiphtalid entstehen würde. Aber auch hier konnte die Bildung von α -Anhydrid nicht beobachtet werden; bei gelinder Einwirkung blieb das β -Anhydrid unverändert, bei energischerer Anhydrisirung entstand ein Gemenge von unverändertem β -Anhydrid mit Aethindiphtalid, bei noch stärkerer Wasserentziehung lediglich Aethindiphtalid.

Die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte der Anhydride sind: α -Anhydrid 228–230° (Gabriel und Michael), 230–231° (Roser), β -Anhydrid 200–202°. Für das β -Anhydrid fanden wir den Schmp. 202°, während die von uns als Gemische dieses Anhydrids mit Aethindiphtalid erkannten Producte Schmelzpunkte zwischen 220–230° aufwiesen, also etwa bei derselben Temperatur schmolzen, welche als Schmelzpunkt des α -Anhydrids angegeben ist. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass es nicht gelang, diese Gemische durch fractionirte Krystallisationen vollständig in β -Anhydrid und Aethindiphtalid zu zerlegen, es blieb vielmehr stets ein Rest übrig, der sich durch seinen unscharfen Schmelzpunkt als ein Gemisch mehrerer Körper zu erkennen gab.

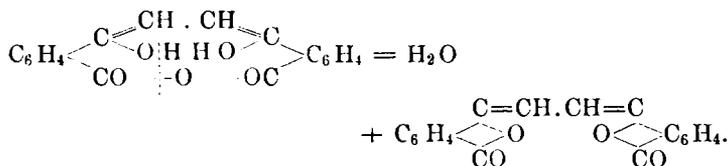
Endlich wurde ein Gemisch gleicher Theile β -Anhydrid und Aethindiphtalid aus Alkohol umkrystallisirt und hierbei ein Product vom Schmp. 206–207° erhalten.

Aus allen diesen Versuchen geht also mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Dibenzoyl-äthandicarbonsäure nur ein einziges Anhydrid zu bilden vermag, welches mit dem von Roser als β -Anhydrid bezeichneten Körper identisch ist, und dass das als α -Anhydrid bezeichnete Product ein Gemenge des β -Anhydrids mit Aethindiphtalid ist.

Wir nehmen keinen Anstand, dem von uns erhaltenen einzigen Anhydrid die normale Formel



beizulegen. Sein Uebergang in Aethindiphtalid erklärt sich in einfacher Weise, wenn wir das Anhydrid als Diänoel auffassen:

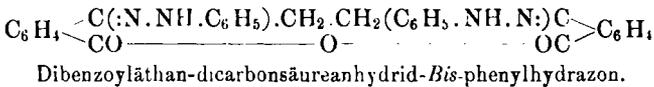


Wir fanden ein sehr einfaches und bequemes Mittel zur Darstellung des β -Anhydrids, welches darin besteht, dass man die Säure in wenig Salpetersäure (spec. Gew. 1.51) auflöst. Beim Stehen dieser Lösung krystallisirt ein Salpetersäure-Additionsproduct des Anhydrids aus, welches beim Verreiben mit Sodalösung direct reines Anhydrid liefert.

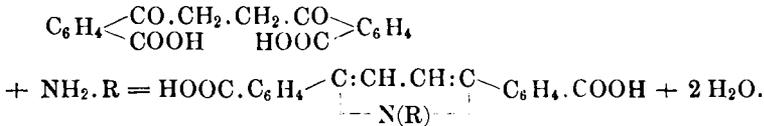
Zur weiteren Charakterisirung des Anhydrids studirten wir die Einwirkung von primären aromatischen Basen und von Phenylhydrazin auf diese Verbindung. Lässt man Anilin bei Wasserbadtemperatur

bindungen hergestellt werden, sondern es entstehen direct die Körper, welche dem gelben Anilinproduct entsprechen.

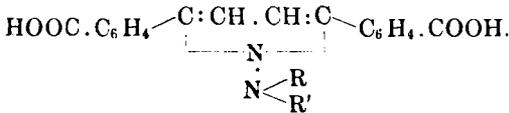
Das Phenylhydrazin schliesst sich in seiner Wirkungsweise auf das Anhydrid ganz an das Anilin an. Bei Wasserbadtemperatur bildet sich ein farbloser Körper von der Formel $C_{30}H_{24}N_4O_3$, welcher durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge in eine Säure übergeht, die sich jedoch spontan wieder in das erste Product zurückverwandelt. Die Formel und Benennung für diesen Körper wäre:



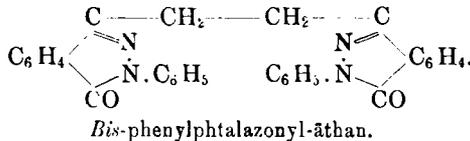
Ganz anders als mit dem Anhydrid treten Ammoniak und primäre Amine mit der Dibenzoylathandicarbonensäure in Reaction. Hier reagiren, wie Gabriel¹⁾ und Baumaun²⁾ gezeigt haben, äquimolekulare Mengen der Componenten mit einander unter Bildung von Pyrrolderivaten:



Wir fanden, dass asymmetrische secundäre Hydrazine in derselben Weise auf die Säure einwirken wie primäre Amine, d. h. unter Bildung von *N*-Amidopyrrolderivaten:



Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Dibenzoylathandicarbonensäure verläuft, wie Roser³⁾ dargethan hat, in anderer Weise wie die der Amine, nämlich unter Eintritt von 2 Molekülen Hydrazin in ein Molekül der Säure. Es entsteht dabei ein Körper der Phthalazonreihe⁴⁾:



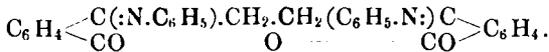
1) Diese Berichte 19, 841 [1886]. 2) Diese Berichte 20, 1486 [1887].
 3) Diese Berichte 18, 804 [1885].
 4) Vergl. Gabriel und Neumann, diese Berichte 26, 522 [1893].

2. Beim Schmelzen des Anhydrids tritt keine Veränderung ein. Erhitzt man die geschmolzene Masse bis zum Sieden, so geht sie in Aethindiphtalid über.

3. Vierstündiges Erhitzen mit 10 Th. concentrirter Salzsäure bei 100° lässt das Anhydrid unverändert; nach neunstündigem Erhitzen erhält man ein Gemisch von Aethindiphtalid mit unverändertem β -Anhydrid.

4. Lösen in concentrirter Schwefelsäure liefert Aethindiphtalid.

Dibenzoyläthan-dicarbonensäureanhydrid-Dianil,



Darstellung: 3 g Anhydrid werden mit 7 g Anilin auf dem Wasserbade 5 Stunden erhitzt, dann mit 10 ccm Alkohol versetzt und das unveränderte Anilin durch verdünnte Salzsäure entfernt. Es scheidet sich ein fast farbloser, körniger Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Das Dianil zersetzt sich bei 190—191°, wie es scheint, unter Wasserabspaltung. Es löst sich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Benzol, kaum in Benzin und Ligroin.

0.2540 g Sbst.: 0.7276 g CO₂, 0.1230 g H₂O. — 0.1584 g Sbst.: 0.4542 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.2532 g Sbst.: 14 ccm N (10.5°, 746 mm). — 0.2046 g Sbst.: 11.2 ccm N (10.5°, 746 mm).

C₃₀H₂₂N₂O₃. Ber. C 78.56, H 4.84, N 6.13.

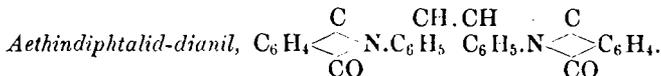
Gef. » 78.12, 78.20, » 5.41, 5.31, » 6.36, 6.51.

Das Dianil löst sich schon in kochender Sodalösung auf, ohne dass dabei Anilin abgespalten wird. Am besten eignet sich jedoch zur Verseifung Natriumäthylatlösung. Nach einstündigem Kochen des Dianils mit der Äthylatlösung am Rückflusskühler wird die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Beim Umkrystallisiren wird die Säure wieder anhydrisirt; sie wurde daher zur Reinigung nur in Soda gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet; doch auch hierbei tritt, wie die Analyse zeigt, schon partielle Anhydrisirung ein.

0.1942 g Sbst.: 0.5456 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1972 g Sbst.: 10 ccm N (8.5°, 756 mm).

C₃₀H₂₁N₂O₄. Ber. C 75.59, H 5.07, N 5.89.

Gef. » 76.62, » 5.09, » 6.08.



Darstellung: 3 g Anhydrid werden mit 6 g Anilin im Oelbade drei Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich ein Theil des Reactionsproductes in rothgelben Krystallen ab. Die Hauptmenge bleibt in Lösung. Man versetzt diese mit verdünnter Salzsäure, verreibt den zähen Niederschlag zunächst mit Salzsäure, dann mit wenig Methylalkohol und krystallisirt aus Eisessig um.

Die Verbindung bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 310—311° und ist in Alkohol fast unlöslich. Gegen Alkalien und Säuren ist sie sehr beständig¹⁾.

0.1740 g Sbst.: 0.5190 g CO₂, 0.0783 g H₂O. — 0.2110 g Sbst.: 11.5 ccm N (11°, 745 mm).

C₃₀H₂₀N₂O₂. Ber. C 81.78, H 4.58, N 6.36.
Gef. » 81.35, » 5.03, » 6.37.

Aethindiphtalid-di-o-tolil, C₃₂H₂₄N₂O₂.

Die Darstellung geschah ganz in derselben Weise wie bei dem entsprechenden Anilinproduct. Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, erhält man den Körper in gelben, dicken Nadeln vom Schmp. 286—287°. In Alkohol, Benzol, Benzin und Ligroin ist er so gut wie unlöslich.

C₃₂H₂₄N₂O₂. Ber. C 82.01, H 5.16, N 6.00.
Gef. » 82.00, » 5.54, » 6.56.

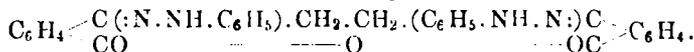
Aethindiphtalid-di-p-tolil, C₃₂H₂₄N₂O₂.

Die Verbindung wurde ebenso dargestellt wie die vorher beschriebenen Körper. Das *p*-Toluidinproduct löst sich in Eisessig etwas schwerer als die *o*-Verbindung; es schmilzt bei 294—295°.

0.2078 g Sbst.: 0.6250 g CO₂, 0.0992 g H₂O. — 0.1864 g Sbst.: 9.4 ccm N (12°, 745 mm).

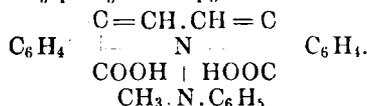
C₃₂H₂₄N₂O₂. Ber. C 82.01, H 5.16, N 6.00.
Gef. » 82.03, » 5.38, » 5.85.

Dibenzoyläthan-dicarbonensäureanhydrid-Bisphenylhydrazon,



Erwärmt man das Anhydrid mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so findet anfangs Lösung statt; nach kurzer Zeit scheidet sich das Reactionsproduct in quantitativer Ausbeute als farbloser, krystallinischer Körper aus, der in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Nur von Eisessig wird er in geringer Menge gelöst. Man kocht ihn zur Reinigung mit Alkohol aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 242°. In alkoholischer Kalilauge löst sich die Verbindung auf, scheidet sich jedoch nach einiger Zeit unverändert aus der Lösung ab.

¹⁾ Dieser Körper scheint identisch zu sein mit einer Verbindung, welche Roser (diese Berichte 18, 3123 [1885]) auf anderem Wege erhalten und als Diphtalsuccin-dehydranilid bezeichnet hat.

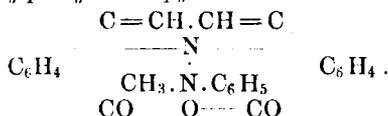
N-Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure,

Darstellung: 2 g Dibenzoyläthandicarbonsäure werden in 25 ccm Alkohol gelöst, 2 g Methylphenylhydrazin zugesetzt und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Aus der dunkelrothen Lösung scheiden sich beim Erkalten schwach braun gefärbte, dicke Nadeln ab. Zur Reinigung krystallisirt man die Verbindung aus 75-procentigem Alkohol um.

Das Pyrrolderivat löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Essigester und Aether; sein Schmelzpunkt liegt bei 205—206°.

0.1712 g Sbst.: 0.4580 g CO₂, 0.0736 g H₂O. — 0.2204 g Sbst.: 12.4 ccm N (12.5°, 747 mm).

C₂₅H₂₀O₄N₂. Ber. C 72.78, H 4.89, N 6.81.
Gef. » 72.96, » 4.87, » 6.62.

N-Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäureanhydrid,

Wendet man bei der Reaction mit Methylphenylhydrazin weniger Alkohol an (auf 5 g Säure 10 ccm Alkohol), so scheidet sich schon während des Kochens ein Brei von Krystallen aus, die nach dem Waschen mit Alkohol und darauffolgendem Verreiben mit Sodalösung schneeweiss und ganz rein sind. Sie schmelzen bei 205—206°.

In Alkohol ist die Verbindung unlöslich, in Eisessig löst sie sich ziemlich leicht und krystallisirt daraus in dicken, gelblichen Nadeln. In Alkalien löst sie sich beim Erhitzen unter Bildung der Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure auf.

C₂₅H₁₈O₃N₂. Ber. C 76.10, H 4.60, N 7.12.
Gef. » 76.43, » 4.77, » 7.19.

Natriumsalz der Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure, C₂₅H₁₈O₄N₂Na₂. Erhitzt man das Anhydrid der Säure mit nicht zu verdünnter Natronlauge, so scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz in dünnen, weissen Blättchen ab. Es wurde aus Wasser umkrystallisirt.

0.3290 g Sbst.: 0.0998 g NaSO₄.

C₂₅H₁₈O₄N₂Na₂. Ber. Na 10.10. Gef. Na 9.84.

Silbersalz der Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure, C₂₅H₁₈O₄N₂Ag₂. Das Silbersalz wurde durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz dargestellt.

0.2338 g Sbst.: 0.1063 g AgCl.

$C_{25}H_{18}O_4N_2Ag_2$. Ber. Ag 34.48. Gef. Ag 34.38.

Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure-diäthylester, $C_{29}H_{18}O_4N_2$. Der Ester wurde durch 3-stündiges Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im Rohr bei 100° dargestellt, darauf in Aether aufgenommen und der Aetherrückstand aus Ligroin umkrystallisirt. Der Ester bildet concentrisch gruppirte Nadelchen vom Schmp. $90-91^\circ$.

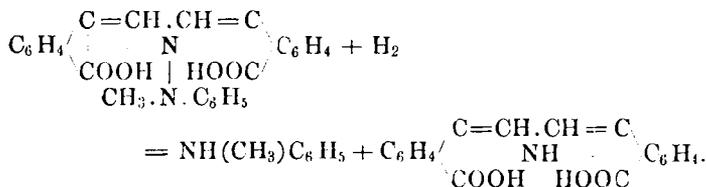
0.2602 g Sbst.: 0.7124 g CO_2 , 0.1462 g H_2O . — 0.2404 g Sbst.: 12.25 ccm N (17.5° , 750 mm).

$C_{29}H_{28}O_4N_2$. Ber. C 74.31, H 6.02, N 6.00.

Gef. » 74.69, » 6.28, » 5.99.

Abbau der Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure.

Wenn man die Säure in concentrirter Schwefelsäure auflöst, so spaltet sie sich in eine Base und eine Säure. Es tritt dabei deutlicher Geruch nach Methylanilin auf, daneben aber entstehen noch andere basische Producte. Die Säure, welche bei dieser Spaltung gebildet wird, besitzt die Zusammensetzung der von Gabriel¹⁾ dargestellten Pyrroldibenzoësäure; während aber Gabriel seine Verbindung in nadelförmigen, bei $230-232^\circ$ schmelzenden Krystallen erhielt, konnten wir die Säure nur in amorpher Form gewinnen; sie schmolz schon bei 195° unter Zersetzung. Ob die von uns dargestellte Säure mit der Pyrroldibenzoësäure identisch ist, muss daher noch dahingestellt bleiben. Wahrscheinlich verläuft die Spaltung in der Weise, dass ein Theil der Substanz unter Abgabe von Wasserstoff vollkommen zersetzt wird, während ein anderer Theil unter Wasserstoffaufnahme in Methylanilin und Pyrroldibenzoësäure zerfällt:



Die Spaltung wurde in folgender Weise ausgeführt:

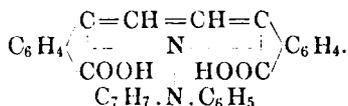
3 g Säure werden unter Kühlung in 15 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, die dunkelrothe Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen und dann in 150 ccm Eiswasser gegossen. Der hellbraune, körnige Niederschlag wird in Soda gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt. Durch Lösen in Eisessig, kurzes Kochen mit etwas Zinkstaub und Fällen mit Wasser erhält man die Säure von rein gelber Farbe. Alle Krystallisationsversuche schlugen fehl.

¹⁾ Diese Berichte 19, 841 [1886].

0.2058 g Sbst.: 0.5260 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 0.3518 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.2330 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₈H₁₃O₄N. Ber. C 70.33, H 4.26, N 4.57.
Gef. » 69.71, 69.85, » 4.82, 4.80, » 4.50.

N-Benzylphenylamido-pyrroldibenzoësäure,



Darstellung: 5 g Dibenzoyläthandicarbonsäure werden in 20 ccm Alkohol gelöst, 4 g Benzylphenylhydrazin zugesetzt und die Mischung eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Alkohols wird der Rückstand mit wenig Methylalkohol angerieben. Die ungelöste, krystallinische Masse wird nun unter Zusatz von Thierkohle mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Säure schmilzt bei 218—219°; sie löst sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform. Von verdünnter Soda-lösung wird sie leicht aufgenommen.

0.1772 g Sbst.: 0.4922 g CO₂, 0.0832 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 8.65 ccm N (15.5°, 754 mm).

C₃₁H₂₄O₄N₂. Ber. C 76.19, H 4.95, N 5.75.
Gef. » 75.76, » 5.25, » 5.81.

Benzylphenylamido-pyrroldibenzoësaures Silber, C₃₁H₂₂O₄N₂Ag₂. Das Silbersalz wurde aus dem Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung gewonnen.

0.2105 g Sbst.: 0.0872 g AgCl.

C₃₁H₂₂O₄N₂Ag₂. Ber. Ag 30.74. Gef. Ag 31.18.

Benzylphenylamido-pyrroldibenzoësäure-diäthylester, C₃₅H₃₂O₄N₂. Der Ester wurde dargestellt durch dreistündiges Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im Einschmelzrohr auf 100°, Aufnehmen des Productes in Aether und zweimaliges Krystallisiren des Aetherrückstandes aus Ligroïn. Der Ester bildet feine, weisse Nadelchen vom Schmp. 101—102°.

0.1552 g Sbst.: 0.4382 g CO₂, 0.0859 g H₂O. — 0.2168 g Sbst.: 10.2 ccm N (19°, 755 mm).

C₃₅H₃₂O₄N₂. Ber. C 77.16, H 5.92, N 5.16.
Gef. » 77.00, » 6.19, » 5.39.

Abbau der Benzylphenylamido-pyrroldibenzoësäure.

Bei der Zersetzung der Säure durch concentrirte Schwefelsäure, welche ganz in derselben Weise ausgeführt wurde, wie bei der Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure beschrieben, trat der Geruch nach

Benzaldehyd auf. Die entstandene Säure zeigte ganz dieselben Eigenschaften wie die aus der Methylverbindung erhaltene. Sie wurde in derselben Weise wie diese gereinigt.

$C_{18}H_{13}O_4N$. Ber. N 4.57. Gef. N 4.47.

571. Lassar-Cohn und Fritz Schultze:

Einwirkung der Kaliumhypohalogenite auf Dikaliumsalicylatlösung.

(Eingegangen am 3. October 1905.)

Bisher hat von Hypohalogeniten nur Wellmer¹⁾ Chlorkalklösung auf Salicylsäure wirken lassen. Seine Erfolge waren, wie von vornherein zu erwarten ist, wenig zufriedenstellend. Dagegen war anzunehmen, dass man zu glatten Resultaten kommen würde, wenn im Anschluss an die von dem Einen von uns an anderer Stelle²⁾ geäußerte Ansicht so verfahren ward, dass vor der eigentlichen Reaction die gar zu beweglichen Wasserstoffatome in den beiden Hydroxylgruppen der Salicylsäure festgelegt wurden; ja die vorliegende Arbeit wurde nur ausgeführt, um diese Regel an einem bequem zugänglichen Beispiel prüfen zu können. Zum Festlegen leicht beweglicher Wasserstoffatome im Ausgangsmaterial soll in einfachen Fällen nämlich schon ihr Ersatz durch Metall genügen. Bei der Salicylsäure brauchte die vorbereitende Handlung also nur darin zu bestehen, dass sie in zwei Mol.-Gew. Kalilauge gelöst wurde. Kalilauge wurde gewählt, weil Kaliumsalze in der Regel am glattesten reagieren³⁾. Aus dem gleichen Grunde kamen auch alle drei Hypohalogenite als Kaliumverbindungen in Anwendung. Unsere Art zu arbeiten, war stets folgende: Zu der mit Eis versetzten Dikaliumsalicylatlösung wurden bis zu 4 Mol.-Gew. ebenfalls mit Eis versetzte Kaliumhypohalogenitlösung gegossen. Die Einwirkung erfolgte stets momentan im Sinne der Gleichung:



Die so erhaltene Mischlösung wurde ihrerseits in überschüssige, mit Eis versetzte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, worauf die halogenirten Säuren sich unlöslich abschieden.

Zuerst wurde die Einwirkung der Kaliumhypobromit-Lösung untersucht. Die Verwendung von je einem Mol.-Gew. beider Ausgangs-

¹⁾ Dissertation, Königsberg 1903.

²⁾ Allgemeine Gesichtspunkte für organisch-chemisches Arbeiten, S. 2—18

³⁾ Am gleichen Orte, S. 21.