

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

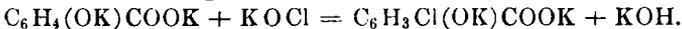
$C_{18}H_{13}O_4N$. Ber. N 4.57. Gef. N 4.47.

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.

materialien führte zu einer Fällung, die durch Auskochen mit Wasser grossentheils in Lösung ging. Beim Erkalten krystallisirte eine Säure in Nadeln aus. Ihr Schmelzpunkt lag bei 155°. Da es nun sehr wahrscheinlich war, dass bei dieser Art der Bromirung gleichzeitig mehrere isomere, bezw. mehr oder minder stark gebromte Salicylsäuren entstehen würden, wurden hier, wie in der ganzen weiteren Arbeit, nach dem Umkrystallisiren auch stets die Schmelzpunkte des Rückstandes von ein wenig auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade zur Trockne gedampfter Mutterlauge, aus der die Krystalle gewonnen waren, bestimmt. Erst wenn diese beiden Schmelzpunkte die gleichen waren, wurden die Krystalle als einheitlich und rein angesehen. In diesem ersten Falle, bei dem die Schmelzpunkte allein genau angeführt werden sollen, wurde gefunden:

| | | | |
|--------------------------------------|------|------|-------|
| Schmelzpunkt der Krystalle | 155° | 156° | 158°. |
| » des Mutterlaugenrückstandes | 129° | 164° | 167°. |

Darnach war wenig Aussicht, allein durch Umkrystallisiren zu einer einheitlichen Substanz zu kommen. Nun zeigte sich, dass aus den Krystallen leicht ein schwer lösliches Ammoniumsalz zu gewinnen war. Uebergoss man sie nämlich mit einer zur Lösung unzureichenden Wassermenge, kochte auf und löste die Krystalle jetzt durch Zugabe von Ammoniak, so schied sich beim Erkalten das schwer lösliche Ammoniumsalz sehr bald auf das reichlichste aus. Die eingeengte Mutterlauge lieferte noch mehr von ihm, während ein leicht lösliches Ammoniumsalz in ihr gelöst blieb. Das nochmals umkrystallisirte, schwer lösliche Ammoniumsalz ergab beim Ansäuern seiner Lösung eine Säure, die schliesslich sowohl selbst als auch in Form ihres Mutterlaugenrückstandes bei 227.5° schmolz. Die Brombestimmung wurde, wie alle folgenden Halogenbestimmungen, nach Pringsheim's¹⁾ Methode mittels Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel ausgeführt und zeigte, dass hier eine Dibrom-salicylsäure vorliegt.

0.182 g Sbst.: 0.23 g AgBr. — 0.196 g Sbst.: 0.2475 g AgBr.

$C_6H_2Br_2(OH)COOH$. Ber. Br 54.04. Gef. Br 53.76, 53.7.

Die das leicht lösliche Ammoniumsalz enthaltende Mutterlauge wurde sodann nach dem Verdünnen durch Salzsäure gefällt. Dieses führte zu einer bromhaltigen Säure vom schliesslichen Schmp. 161°. Sie liess sich nicht bei 100° bis zur Gewichtskonstanz trocknen, weil sie bei dieser Temperatur bereits zu sublimiren anfängt, und wurde deshalb nach längerem Liegen über Schwefelsäure analysirt.

0.216 g Sbst.: 0.189 g AgBr.

$C_6H_3Br(OH)COOH$. Ber. Br 36.84. Gef. Br 37.23.

¹⁾ Diese Berichte 36, 4244 [1903].

Diese zweite Säure erwies sich also als Monobrom-salicylsäure. In der Lösung, aus der die Monobromsalicylsäure ausgefällt worden war, fand sich noch etwas unveränderte Salicylsäure.

Wir hatten erwähnt, dass die Fällung, aus der durch Auskochen mit viel Wasser die vorangehend genannten Säuren gewonnen waren, nicht ganz in Lösung gegangen war. Der ausgekochte Rückstand löste sich aber leicht in verdünntem Alkohol, und die erhaltenen Kristalle zeigten schliesslich den Schmp. 227.5°. Sie erwiesen sich als identisch mit der schon beschriebenen Dibromsalicylsäure. Es liegt hier also der Fall vor, dass diese im Wasser so gut wie unlösliche Säure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Monobromsalicylsäure ziemlich reichlich mit in Lösung geht.

Bei einer quantitativ erfolgten Wiederholung des Versuches ergaben 14 g Salicylsäure 3.6 g Monobromsalicylsäure und 5.2 g Dibromsalicylsäure, wonach 8.8 g der angewandten Salicylsäure bromiert wurden, 5.2 g von ihr unverändert blieben.

Die erhaltene Monobromsalicylsäure lässt sich mit Alkohol und Salzsäure nicht verestern, hat daher dem Victor Meyer'schen Veresterungsgesetz zufolge die Stellung $C_6H_3(COOH)(OH)Br = 1.2.6$.

Die Dibromsalicylsäure wurde mit starker Salzsäure im Einschlussrohr 24 Stunden auf 280° erhitzt. Bei nachheriger Wasserdampfdestillation des Röhreninhaltes ging ein Oel über, das zu Kristallen erstarrte, die bei 80° schmolzen. Dieses entspricht dem Dibromphenol $OH.Br.Br = 1.3.4^1$, mit dem es auch die Zerfliesslichkeit in Alkohol theilt. Da sich auch diese Dibromsalicylsäure nicht mit Alkohol und Salzsäure verestern lässt, kommt ihr darnach die Constitution $C_6H_2(COOH)(Br)(Br)(OH) = 1.5.6.2$ zu.

Das Erhitzen des Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl führte zum Methyl ester. Sein Schmelzpunkt liegt bei 156°.

0.096 g Subst.: 0.1165 g AgBr.

$C_6H_2Br_2(OH)COOCH_3$. Ber. Br 51.59. Gef. Br 51.64.

Vom Ammoniumsalz der Säure lösen 10 ccm Wasser bei 16° 0.044 g. Es bräunt sich im zugeschmolzenen Schmelzröhrchen bei 295° und schmilzt bei 305°. (Der als Bad dienenden Schwefelsäure war nach dem ausgezeichneten Vorschlage von Scudder²) Kaliumsulfat zugesetzt worden.)

Die Analyse des Kaliumsalzes ergab dessen normale Zusammensetzung.

Hierauf liessen wir 2 Mol.-Gew. Kaliumhypobromit auf 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylatlösung wirken. Eingiessen in Schwefelsäure führte hier zu einer Fällung, die — bei einer Ausgangsmenge von

¹) Monatsh. für Chem. 11, 347.

²) Americ. chem. Journ. 25, 161.

138 g Salicylsäure — durch viermaliges Auskochen mit je 4 Liter Wasser nicht ganz in Lösung ging. Nach dem Erkalten enthielt diese Mutterlauge nur 0.01 g Substanz in 50 ccm. Bei den so erhaltenen 4 Portionen von Krystallen schmolz aber der Mutterlauge nückstand immer 10—15° höher als die Krystalle. Auch hier wurde deshalb Reinigung über das Ammoniumsalz versucht, jedoch erfolglos, und wir bemühten uns deshalb, die Reindarstellung der Substanzen durch partielle Fällung zu erreichen. Dazu wurden die Krystalle in einer eben genügenden Menge Normalnatronlauge gelöst und sodann in 4 Portionen hintereinander mit Normalschwefelsäure wieder gefällt. Die erste Fällung schmolz schliesslich bei 96°.

0.209 g Sbst.: 0.356 g AgBr. — 0.1995 g Sbst.: 0.341 g AgBr.

$C_6H_2Br_3(OH)$. Ber. Br 72.51. Gef. Br 72.47, 72.73.

Darnach liegt hier ein Tribromphenol vor, das erst später (siehe weiterhin) genau identificirt wurde. Die folgenden drei Fällungen erwiesen sich als Dibromsalicylsäure. Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch lieferten 7 g Salicylsäure 11.2 g Dibromsalicylsäure und 2.8 g Tribromphenol, während 0.6 g Salicylsäure unverändert geblieben waren. Die unveränderte Salicylsäure wurde durch Ausäthern der ersten Mutterlauge nachgewiesen.

Nunmehr gelangten 3 Mol.-Gew. Kaliumhypobromit auf 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylat zur Wirkung. Eine angesäuerte Probe der Mischlösung gab statt des früheren weissen, hier einen gelben Niederschlag, und gleichzeitig trat Bromgeruch auf. Zur Vermeidung der Nachwirkung freien Broms auf die in alkalischer Lösung entstandenen bromirten Verbindungen wurde deshalb zur alkalischen Lösung Kaliumsulfit gesetzt, dessen schweflige Säure beim Ansäuern sich sofort mit dem freiwerdenden Brom umsetzen musste.

Der hier erhaltene, jetzt völlig weisse Niederschlag musste ebenfalls durch partielle Fällung gereinigt werden. Von den gefällten drei Portionen schmolz die erste unter siedendem Wasser zusammen, ging aber auf Zusatz von etwas Alkohol in Lösung. Die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen schliesslich bei 95°. Fällung 2 ergab das Gleiche. Fällung 3 liess sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen, denn während die erhaltenen Krystalle bei 120° schmolzen, schmolz ihr Mutterlauge nückstand bei 200°. Die dritte Fällung wurde deshalb ihrerseits in drei Unterfällungen zerlegt. Von diesen schmolzen die beiden ersten bei 95°, die dritte schliesslich bei 227.5°.

Jetzt wurde von dem bei 95° schmelzenden, schon als Tribromphenol angesprochenen Körper eine Elementaranalyse gemacht. Sie führte zu auch unter einander stimmenden Zahlen, erst als sie nach Kupfer mit platinirtem Asbest ausgeführt wurde.

0.2785 g Sbst.: 0.223 g CO₂, 0.032 g H₂O. — 0.2795 g Sbst.: 0.2245 g CO₂, 0.0305 g H₂O.

C₆H₂Br₃(OH). Ber. C 21.76, H 0.91.
Gef. » 21.34, 21.91, » 1.28, 1.22.

Zur sicheren Identificirung wurde das Tribromphenol mittels Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetylirt. Das Acetylderivat zeigte den Schmp. 82°, der schon früher¹⁾ dafür angegeben worden ist. Eine Brombestimmung ergab aus

0.202 g Sbst.: 0.3055 g AgBr.

C₆H₂(O.COCH₃)(Br)₃.^{1 2,4,6} Ber. Br 64.36. Gef. Br 64.34.

Auch wurde das Tribromphenol mittels Dimethylsulfat²⁾ und Kalilauge methylirt. Der Tribromphenol-methyläther zeigte den erwarteten Schmp. 87°³⁾.

0.213 g Sbst.: 0.349 g AgBr.

C₆H₂Br₃(OCH₃). Ber. Br 69.59. Gef. Br 69.71.

Beim quantitativen Versuch lieferten 7 g Salicylsäure 14.5 g Krystalle. Da Dibromsalicylsäure nur spurenweise entstanden, dagegen etwa 88 pCt. der theoretisch möglichen Menge Tribromphenol gebildet waren, wurden noch grössere Hypobromitmengen nicht zur Einwirkung gebracht.

Zur Untersuchung der Einwirkung von Kaliumhypoiodit wurden die auf je ein Mol.-Gew. Ausgangsmaterial berechneten Mengen von Jod und Salicylsäure in genügende Mengen mit Eis versetzter Kalilauge eingetragen und sodann gemischt. Ansäuern einer Probe ergab einen durch Jod dunkel gefärbten Niederschlag. Deshalb wurde auch hier die Mischlösung vor dem Eingiessen in die verdünnte Schwefelsäure mit Kaliumbisulfit versetzt. So ward ein weisser Niederschlag erhalten, der durch partielle Fällung in vier Fractionen geschieden wurde. Die ersten drei Fractionen führten nach dem nöthigen Umkrystallisiren zu dem gleichen Körper vom Schmp. 199.5°. Fraction 4 erwies sich als jodfrei und durch den Schmp. 156° als unveränderte Salicylsäure.

Die Elementaranalyse der jodhaltigen Säure wurde wieder mit platinirtem Asbest ausgeführt.

0.2345 g Sbst.: 0.269 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.258 g Sbst.: 0.3005 g CO₂, 0.049 g H₂O. — 0.193 g Sbst.: 0.1725 g AgJ. — 0.1965 g Sbst.: 0.175 g AgJ.

C₂H₃J(OH).COOH. Ber. C 31.53, H 1.90, J 48.07.
Gef. » 31.29, 31.77, » 2.31, 2.12, » 48.28, 48.11.

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 347.

²⁾ Diese Berichte 37, 4037 [1904].

³⁾ Zeitschr. für Chem. 1866, 366.

Somit liegt eine Monojod-salicylsäure vor. Nun hat Lautemann¹⁾ zwei Monojodsalicylsäuren beschrieben, deren Schmelzpunkte bei 196° und 198° liegen. Zur Sicherstellung der Einheitlichkeit unserer Substanz ausser durch die Schmelzpunktsgleichheit des Mutterlaugenrückstandes nach dem letztmaligen Umkrystallisiren wurde deshalb eine bestimmte Säuremenge in Natronlauge gelöst, und dieser Lösung die Hälfte der zur Bildung eines Anilinsalzes nöthigen Menge von salzsaurem Anilin zugesetzt. Vom ausgeschiedenen jodsalicysauren Anilin wurde abfiltrirt und durch Zugabe der zweiten Hälfte der salzsauren Anilininlösung ein zweites Anilinsalz erhalten. Aus diesen beiden, sowie aus der Mutterlauge des zweiten von ihnen wurde die Jodsalicysäure wieder in Freiheit gesetzt. Die drei so erhaltenen Portionen erwiesen sich als unter einander identisch, somit entsteht hier nur eine Jodsalicysäure. Am besten krystallisirt man sie aus verdünntem Alkohol um, in heissem Wasser ist sie nur sehr wenig löslich. Zur Feststellung ihrer Constitution wurde sie mit concentrirter Salzsäure 24 Stunden auf 300° im Einschlussrohr erbitzt. Wasserdampfdestillation des Rohriuhalts liefert alsdann eine geringe Oelmenge, die ihrerseits destillirt tropfenweise auf Uhrgläsern aufgefangen wurde. Nach monatelangem Stehen krystallisirten einige dieser Tropfen. Dieses entspricht dem Verhalten des *m*-Jod-phenols. Auch vertrug es Kochen mit Salpetersäure ohne Jodabscheidung²⁾, was ebenfalls der Metaverbindung eigenthümlich ist. Hiernach können dieser Jodsalicysäure, $C_6H_3(COOH)(OH)J$, die Stellungen 1.2.4 oder 1.2.6 zukommen. Da sie sich aber mit Alkohol und Salzsäure verestern lässt, ist die zweite Stellung ausgeschlossen.

Das schon erwähnte Anilinsalz schmilzt bei 138°.

0.206 g Sbst.: 0.134 g AgJ.

$C_6H_3J(OH).COOH, C_6H_5.NH_2$. Ber. J 35.66. Gef. J 35.16.

Das Natriumsalz der Säure ist nach dem Liegen über Schwefelsäure wasserfrei.

0.202 g Sbst.: 0.051 g Na_2SO_4 .

$C_6H_3J(OH).COONa$. Ber. Na 8.06. Gef. Na 8.19.

Der durch Behandeln der Säure mit Methylalkohol und salzsaurem Gas dargestellte Methylester schmilzt bei 80°.

0.201 g Sbst.: 0.169 g AgJ.

$C_6H_3J(OH).COOCH_3$. Ber. J 45.65. Gef. J 45.43.

Die quantitative Durchführung der Jodirung ergab aus 7 g Salicylsäure eine Ausbeute von etwa 6 g Jodsalicysäure, sodass nur die

¹⁾ Ann. d. Chem. 120, 302.

²⁾ Diese Berichte 20, 3020 [1887].

ungefähre Hälfte des Jodes eingewirkt hatte, während der Rest beim Ansäuern frei wurde.

Die Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Kaliumhypochlorit auf 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylat führte nach dem Eingiessen in Säure zu einer Fällung, die wieder über das Ammoniumsalz gereinigt wurde. Das hierbei gewonnene, schwer lösliche Ammoniumsalz ergab durch Ansäuern seiner Lösung eine Säure, die schliesslich bei 223° schmolz und sich als eine Dichlor-salicylsäure erwies.

0.196 g Sbst.: 0.269 g AgCl. — 0.201 g Sbst.: 0.2785 g AgCl.

$C_6H_2Cl_2(OH).COOH$. Ber. Cl 34.26. Gef. Cl 33.93, 34.26.

In der Mutterlauge des schwer löslichen Ammoniumsalzes fand sich ein leicht lösliches Salz, dessen Zerlegung zu einer Monochlor-salicylsäure führte. Ihr schliesslicher Schmelzpunkt ist 176°.

0.1975 g Sbst.: 0.165 g AgCl. — 0.212 g Sbst.: 0.1765 g AgCl.

$C_6H_3Cl(OH).COOH$. Ber. Cl 20.55. Gef. Cl 20.65, 20.58.

Diese Monochlorsalicylsäure lässt sich mit Alkohol und Salzsäure nicht verestern, sie hat also die Constitution $C_6H_3(COOH)(OH)Cl$ (1.2.6). Dementsprechend liefert sie nach dem Erhitzen im Einschlussrohr auf 300° *m*-Chlor-phenol, das zwischen 211—213° siedet¹⁾. Ihr Calciumsalz krystallisiert mit 3 Mol. Wasser. Seine Analyse ergab normale Zusammensetzung. Ihr Methylester wurde aus dem Silbersalz und Jodmethyl dargestellt; er schmilzt bei 50°.

0.198 g Sbst.: 0.1515 g AgCl.

$C_6H_3Cl(OH).COOCH_3$. Ber. Cl 19.01. Gef. Cl 18.91.

Die Dichlorsalicylsäure ist in Wasser schwer löslich, krystallisiert aber leicht aus verdünntem Alkohol. Mit Alkohol und Salzsäure lässt sie sich nicht esterificiren. Im Einschlussrohr mit Salzsäure auf 300° erhitzt, war sie noch unverändert. Deshalb wurde die COO-Gruppe durch Erhitzen mit Aetzkalk abgespalten. Die Ausbeute an Oel betrug hierbei nur 8 pCt. Der Hauptantheil desselben ging bei 203° über, was auf kein bekanntes Dichlorphenol stimmt. Nach dem Lösen in Eisessig, Zusatz stärkster Salpetersäure und Eingiessen in Wasser schied sich Nitro-dichlor-phenol vom schliesslichen Schmelzpunkt 125° aus.

0.1415 g Sbst.: 0.1975 g AgCl.

$C_6H_2Cl_2(NO_2).OH$. Ber. Cl 34.09. Gef. Cl 34.51.

¹⁾ Ann. d. Chem. 176, 45.

Leider hinderte Substanzmangel die endgültige Entscheidung der Constitutionsfrage dieser Verbindung, die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid herbeizuführen wäre. Denn hierbei müsste das Dichlorphenol entweder zum bereits bekannten Trichlorphenol oder seinem bisher unbekanntem Isomeren führen. In Rücksicht auf den gleichmässigen Verlauf der Chlorirung mit der Bromirung hat aber wohl diese Dichlorsalicylsäure die der vorangehend beschriebenen Dibromsalicylsäure entsprechende Constitution, nämlich $C_6H_2(COOH)^1$. $(OH)^2$. $(Cl)^2$,^{5,6} womit ihr Verhalten durchaus übereinstimmt.

Das Baryumsalz dieser Dichlorsalicylsäure krystallisirt wasserfrei und ist normal zusammengesetzt. Der aus dem Silbersalz und Jodmethyl gewonnene Methyl ester schmilzt bei 150°.

0.201 g Sbst.: 0.261 g AgCl.

$C_6H_2Cl_2(OH).COOCH_3$. Ber. Cl 32.09. Gef. Cl 32.17.

Ein quantitativer Versuch ergab eine Ausbeute von 77 pCt. Dichlorsalicylsäure und 16 pCt. Monochlorsalicylsäure, während 7 pCt. Salicylsäure unverändert blieben.

Die Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Kaliumhypochlorit auf 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylat führte zu einem Säuregemisch, das wieder über das Ammoniumsalz gereinigt wurde und wieder aus Monochlor- und Dichlor-Salicylsäure bestand, und zwar waren von Ersterer 20 pCt., von Letzterer 80 pCt. gebildet, sodass hier alle Salicylsäure chlorirt worden war.

Die Einwirkung von 3 Mol.-Gew. Kaliumhypochlorit auf 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylat lieferte 90 pCt. Dichlor- und 10 pCt. Monochlor-Salicylsäure.

Erst bei Einwirkung von 4 Mol.-Gew. Kaliumhypochlorit trat Abspaltung von COO aus der Salicylsäure ein. Hier ward auch beim Ansäuern einer Probe der Ausgangsmischung Chlor frei, weshalb sie mit Kaliumbisulfit versetzt wurde. Im Niederschlage befand sich dieses Mal ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiger Körper. Er schmolz bei 68° und siedete unzersetzt bei 245°. Danach ist er Trichlorphenol¹⁾.

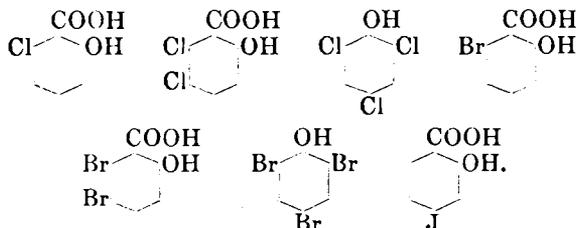
0.201 g Sbst.: 0.437 g AgCl.

$C_6H_2Cl_3.OH$. Ber. Cl 53.89. Gef. Cl 53.75.

Daneben war reichlich Dichlorsalicylsäure und sehr wenig Monochlorsalicylsäure entstanden. Da Vermehrung des Kaliumhypochlorits nur zur Vergrößerung der Ausbeute an Trichlorphenol führen konnte, waren hiermit die Versuche zur Halogenirung von Salicylsäure mittels Hypohalogeniten beendet. Sie haben ergeben, dass die Einwirkung

¹⁾ Ann. d. Chem. 149, 149.

der drei Kaliumhypohalogenite auf Dikaliumsalicylat zu folgenden halogenirten Körpern führt:



Die Einwirkung von Chlor und Brom verläuft also völlig analog, die des Jods erwarteter Weise nicht nur viel schwächer, sondern unerwarteter Weise auch in anderer Richtung hinsichtlich der Stellungsisomerie.

572. K. Auwers und E. Rietz: Ueber Condensation von Pseudophenolen mit Phenolen.

(Eingegangen am 5. October 1905.)

Es ist bereits bei früherer Gelegenheit¹⁾ kurz darauf hingewiesen worden, dass sich das zur Klasse der Pseudophenole gehörige Dibrom-*p*-oxybenzylbromid ohne Condensationsmittel unter Austritt von Bromwasserstoff mit Phenolen zu Derivaten des Diphenylmethans vereinigen kann. Jedoch wurde bereits bemerkt, dass diese Reaction nach den bis dahin gesammelten Erfahrungen, im Gegensatz zu der analogen Umsetzung von Pseudophenolen mit tertiären Basen von der Art des Dimethylanilins, meist wenig glatt zu verlaufen scheint.

Die Fortsetzung unserer Versuche hat dieses Urtheil im wesentlichen bestätigt.

Erstens setzen sich die Pseudophenole mit Phenolen weit weniger leicht um als mit Dimethylanilin und ähnlichen Basen, denn während bei diesen Körpern die Vereinigung vielfach schon in kalter, verdünnter Lösung augenblicklich stattfindet, ist bei Anwendung von Phenolen starke Concentration und höhere Temperatur zur Einleitung der Reaction erforderlich. Am besten erhitzt man das Gemisch äquimolekularer Mengen der Componenten ohne Zusatz eines Lösungsmittels in einem Bade je nach der Natur des Phenols auf 100—150°, bis die bald reichlich auftretende Entwicklung von Bromwasserstoff auf-

¹⁾ Diese Berichte 37, 1478 [1904].