

## Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.

(Aus dem chem. Laboratorium der Universität Innsbruck.)

### V. Einwirkung von doppelt kohlen-saurem Kali auf Toluhydrochinon.

Von C. Brunner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

Die günstigen Erfolge, welche bei Einwirkung von kohlen-saurem Ammon auf Orcin erzielt wurden, liessen erwarten, dass auch das mit dem Orcin isomere Toluhydrochinon bei gleicher Behandlung ebenfalls eine Carbonsäure liefere.

Einige Versuche, bei denen die zur Darstellung der Parorsellinsäure aus Orcin (C. Senhofer und C. Brunner LXXXI. Bd. der Sitzb. der k. Akademie der Wissensch., II. Abth., März-Heft, Jahrg. 1880, Monatsh. f. Chemie I. Bd. S. 236) angegebenen Verhältnisse auch beim Toluhydrochinon genau eingehalten wurden, gaben jedoch kein befriedigendes Resultat, da die Menge der gebildeten Säure weit hinter den Erwartungen zurückblieb, zu denen die Ergiebigkeit dieser Methode bei anderen Phenolen berechnete.

Zu besserem Erfolge führte die Anwendung von doppelt kohlen-saurem Kali, wiewohl auch hiebei die erhaltene Säure wenig rein, die Ausbeute schwankend und ziemlich gering war. Erst durch Zugabe von schwefligsaurem Kali war es möglich, ein reines Product und eine so erspriessliche Ausbeute zu erhalten, dass eine erfolgreiche Untersuchung der gebildeten Säure ausgeführt werden konnte.

Nachdem so durch Vorversuche die möglichst günstigen Bedingungen ermittelt worden waren, wurde eine grössere Menge Toluhydrochinon, das nach der von Nietzki gegebenen Vorschrift (Berl. Chem. Ber. 1878, S. 1103) aus Orthotoluidin dargestellt und gereinigt war, zur Reaction verwendet.

40 Grm. dieser Verbindung wurden mit 130 Grm. Kaliumbicarbonat, 110 CC. Wasser und 40 CC. einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali in einem Digestor eingeschlossen und in einem Bad von Terpentinöl 36 Stunden hindurch erhitzt.

Der Inhalt des Digestors, der nach der Reaction braun gefärbt und von zahlreichen Krystallen durchsetzt war, gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sogleich eine krystallinische Ausscheidung der neu gebildeten Säure. Da bei den Vorversuchen es sich ergeben hatte, dass die entstandene Säure nur zum Theil sich ausscheidet, war es nothwendig, die saure Flüssigkeit sammt der krystallinischen Ausscheidung mehrmals mit Äther auszuschütteln, der sowohl die Säure als auch das noch unangegriffene Toluhydrochinon aufnahm. Bei nachheriger Behandlung des Äthers mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammon ging die Säure als Ammonsalz in die wässrige Lösung über, während beim Abdestilliren des Äthers Toluhydrochinon zurückblieb. Die alkalische Flüssigkeit wurde angesäuert und abermals mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess nach dem Abdestilliren die Säure in braun gefärbten krystallinischen Krusten. Die Ausbeute der so dargestellten Substanz betrug durchschnittlich 40—45 Percent des angewendeten Toluhydrochinons.

Zur Reinigung wurde die Säure in heissem Wasser gelöst und von unwesentlichen Ausscheidungen abfiltrirt. Nach dem Erkalten waren scheinbar zweierlei Substanzen auskrystallisirt. Man konnte neben braun gefärbten schlecht ausgebildeten Krystallen deutlich kleine, fast weisse Prismen wahrnehmen. Viele Versuche, dieselben durch systematisches Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln von einander zu trennen, blieben erfolglos. Mechanisches Aussuchen und Umkrystallisiren der gesonderten Partien führte endlich zur Überzeugung, dass beide Formen in einander übergehen. Es findet dies darin seine Erklärung, dass die Verbindung je nach obwaltenden Umständen das einmal mit, das anderemal ohne Krystallwasser sich ausscheidet.

Um die im Übrigen reine Substanz, der hartnäckig eine gelbbraune Färbung anhaftet, möglichst zu entfärben, ist es am

besten, die heisse Lösung derselben theilweise mit geschlämmtm kohlensauren Blei zu neutralisiren und das zugesetzte Blei wieder mit Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten schwach gefärbte Krystallmassen aus, die beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in besonders deutlich ausgebildeten Krystallindividuen erhalten wurden.

Sie bestehen unter dem Mikroskope betrachtet aus quergestreiften Blättchen von schief rhombischem Habitus, die sich in Zwillingskrystallen sternförmig anordnen.

Die bei 100° getrocknete Substanz zeigt bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C. . . .	56·73	56·92	56·98	56·85	57·33
H. . . .	4·78	4·96	4·39	5·01	4·81

diese Zahlen entsprechen einer Verbindung der Formel  $C_8H_8O_4$ , welche C = 57·14, H = 4·76 Percent verlangt.

Die unter I und II angeführten Zahlen beziehen sich auf Substanzen, welche aus verdünntem Alkohol auskrystallisirt worden waren. Sie hatten bei 100° nichts an Gewicht verloren; die Ausscheidung war demnach ohne Aufnahme von Krystallwasser erfolgt. Die unter III angegebenen Zahlen wurden erhalten bei der Analyse der Säure, die direct aus einer wässerigen Lösung des Ammonsalzes durch Salzsäure gefällt wurde. Sie stellt so ein weisses, krystallinisches Pulver dar, das lufttrocken bei 100° 4·80 Percent Wasser verlor. Aus der Formel  $C_8H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  berechnen sich 5·09 Percent. Die letzten Analysen entstammten einer Säure, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt worden war. Bei Krystallisationen der letzteren Art führen Krystallwasserbestimmungen häufig zu einem verschiedenen Resultate und zwar schwanken sie zwischen 2·20 und 4·00 Percent, da diese gefundenen Zahlen sich mit der früher gegebenen Formel nicht gut in Einklang bringen lassen und ein Verwittern der Krystalle nicht nachgewiesen werden konnte, so bleibt nur die Annahme übrig, dass die Substanz zum Theil mit, zum Theil ohne Krystallwasser sich ausscheidet.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich. 1 Theil Säure löst sich erst in 1366 Theilen Wasser von 8·2° C. In

heissem Wasser ist sie leichter löslich, Alkohol und Äther nehmen sie kalt wie warm reichlich auf. Ihre wässrige Lösung zeigt folgende qualitative Reactionen:

Eisenchlorid gibt eine lasurblaue Farbenreaction, die bei längerem Stehen oder auf Zugabe von mehr Eisenchlorid schön grün wird.

Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen sofort, in der Kälte erst nach längerer Zeit, neutrale Silberlösung dagegen schon in der Kälte schnell reducirt.

Essigsaures Blei gibt anfangs kaum eine Trübung, später aber entsteht eine Ausscheidung von kleinen, weissen Krystallen. Basisch essigsaures Blei erzeugt einen reichlichen Niederschlag, der sich im Überschuss des Fällungsmittels auflöst. Beim Kochen wird die Lösung roth gefärbt. Die Substanz schmilzt bei 206 bis 210° C. unter gleichzeitiger Abgabe von Kohlensäure. Beim allmähigen Erhitzen lässt sich aber schon von 185° an Kohlensäureabspaltung nachweisen.

Die durch obige Analysen bestimmte Zusammensetzung der Säure wurde noch weiters durch die Untersuchung folgender Verbindungen bestätigt:

Barytsalz. Dasselbe bildet sich, wenn man die Lösung der freien Säure in verdünntem Alkohol mit frisch gefälltem, kohlen-sauren Baryt längere Zeit digerirt. Zur vollständigen Lösung des gebildeten Barytsalzes gibt man kochendes Wasser zu, filtrirt hierauf und engt das Filtrat bei gelinder Wärme ein. Die aus feinen prismatischen Nadeln bestehende krystallinische Aus-scheidung gab bei 100° getrocknet analysirt:

$(C_{16}H_{14}O_8Ba + 2H_2O)$	Gefunden
C . . . . . 37·87	38·05
H . . . . . 3·55	3·61
Ba . . . . . 27·02	26·71.

Bei 100° hatte keine Gewichtsabnahme stattgefunden. Bei 130° verlor das Salz 3·62 Percent Wasser. Für 1 Mol. Wasser berechnen sich aus der Formel  $C_{16}H_{14}O_8Ba + 2H_2O$  3·55 Percent.

Kalksalz. Auf gleiche Weise wie das Barytsalz aus kohlen-saurem Kalk erhalten. Es zeigt unter dem Mikroskope lange,

platte Prismen, die sich häufig kreuzen und zu kugelförmigen Aggregaten aneinander lagern.

Das lufttrockene Salz erlitt bei 100° keine Gewichtsabnahme und gab bei der Analyse:

$C_{16}H_{14}O_8Ca + 2H_2O$	Gefunden
C . . . . . 46·83	47·09
H . . . . . 4·39	4·40
Ca . . . . . 9·76	9·77

Oberhalb 100° verliert das Salz langsam aber constant an Gewicht, während die gleichzeitige Bräunung eine tiefer gehende Zersetzung andeutet.

Bleisalz. Wird eine warme Lösung der freien Säure in verdünntem Alkohol mit essigsaurem Blei versetzt, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Er stellt eine weiche, krystallinische Masse dar, die unter dem Mikroskope vollkommen dem Barytsalze glich.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° nichts an Gewicht und gab bei der Analyse:

$C_{16}H_{14}O_8Pb + 2H_2O$	Gefunden
C . . . . . 33·28	33·04
H . . . . . 3·12	3·07
Pb . . . . . 35·87	—

Beim Erhitzen auf 140° verlor das bei 100° getrocknete Salz 6·55 Percent Wasser. Die Formel  $C_{16}H_{14}O_8Pb + 2H_2O$  verlangt 6·24 Percent Krystallwasser. Das so getrocknete Salz gab:

$C_{16}H_{14}O_8Pb$	Gefunden
Pb . . . . . 38·26	38·51

Kalisalz. Es schied sich als ein weisser Niederschlag beim Zusammenbringen von alkoholischer Kalilauge mit einer ätherischen Lösung von überschüssiger freier Säure aus. Derselbe musste rasch abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet werden, da er sich an der Luft sehr bald bräunte.

So dargestellt ist das Salz hygroskopisch, in Wasser sehr leicht löslich aber nicht zerfliesslich, in Alkohol gleichfalls löslich.

Bei 100° getrocknet gab es:

	$C_8H_7O_4K$	Gefunden
C.....	46·60	46·71
H.....	3·40	3·61
K.....	18·93	18·59

Über 100° erhitzt, bräunt sich das Salz stark und schmilzt endlich bei 210—215° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Natronsalz. Aus der freien Säure durch Neutralisiren mit Ätznatron dargestellt. Es erhärtet nach dem Einengen der Lösung im Vacuum zu einer strahlig krystallinischen Masse, die aus kugelförmigen Aggregaten spitzer Nadeln besteht.

Die beschriebenen Salze sind im Allgemeinen in ihren wässerigen Lösungen leicht zersetzlich und geben wie die freie Säure mit Eisenchlorid eine blaue Farbenreaction.

Besser charakterisirt und beständiger als die Salze ist der Äthyläther der Säure.

Äthyläther. Zur Darstellung wird die bei 100° getrocknete freie Säure mit der vierfachen berechneten Menge absoluten Alkohols übergossen und nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade am Rückflusskühler 20 Stunden hindurch erhitzt. Aus der beim Erkalten syrupdicken Flüssigkeit scheidet sich nach dem Neutralisiren mit Sodalösung der gebildete Ester in Form öligler Tropfen aus. Die Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand aus heissem Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugegeben worden waren, umkrystallisirt. Der Ester scheidet sich hiebei in weichen, verfilzten Nadeln aus, die kein Krystallwasser enthielten. Sie gaben bei 100° getrocknet und analysirt:

	$C_{10}H_{12}O_4$	Gefunden
C.....	61·22	61·07
H.....	6·12	6·08

Die Substanz ist im kalten Wasser kaum, im warmen schwer, in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich. Mehrmals aus Benzol

umkrystallisirt und gepresst, dann aus der Lösung in Alkohol mit Wasser gefällt, zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 97—98°.

Durch die angeführten Analysen dürfte die Zusammensetzung der besprochenen Säure genügend festgestellt sein.

Sie ist isomer mit der Homoprotocatechusäure, der Orsellinsäure und Paraorsellinsäure. Von den zwei ersteren unterscheidet sie sich durch ihre Schwerlöslichkeit, durch den höheren Schmelzpunkt und die Eisenreaction, von der letzteren gleichfalls durch den höheren Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Silberlösungen. Da ausser den drei erwähnten Säuren keine Verbindung gleicher Zusammensetzung bekannt ist, so liegt in der untersuchten Substanz eine neue Säure vor.

Aus der Analogie des Toluhydrochinons mit dem Hydrochinon konnten von dieser Säure ähnliche Eigenschaften erwartet werden, wie sie der Oxysalicylsäure zukommen.

Unter Berücksichtigung dieser Beziehungen schlage ich für diese Verbindung den Namen Homooxysalicylsäure vor.

Wegen ihrer Abstammung vom Toluhydrochinon war es möglich, dass die Homooxysalicylsäure durch oxydirende Mittel ebenfalls eine chinonartige Verbindung liefere.

Um dies zu prüfen, wurde das Natronsalz in der Kälte mit sehr verdünnten Lösungen von Ferridecyanalium, übermangansaurem und saurem chromsaurem Kali sowohl in neutralen als auch durch Essigsäure angesäuerten Lösungen behandelt.

Nach längerer Einwirkung gaben die angesäuerten Proben an Äther beim Ausschütteln eine Substanz ab, die nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung sich zum Theil als unzersetzte Homooxysalicylsäure erwies, theils aus einer schmierigen, unkrystallisirbaren Masse bestand. Es war nicht möglich dieselbe in genügender Reinheit zu erhalten, um sie näher charakterisiren zu können.

Erhitzt man Homooxysalicylsäure für sich unter allmäliger Steigerung der Temperatur, so spaltet sich, wie bereits oben erwähnt wurde, bei 210—220° reichlich Kohlensäure ab, während andererseits eine Substanz zurückbleibt, die sich bis auf wenige Flocken in Äther vollständig auflöst. Die ätherische Lösung wurde, um noch geringe Mengen unzersetzter Säure zu entfernen,

mit kohlen saurem Ammon geschüttelt, dann abdestillirt. Der Rückstand zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Xylol die qualitativen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Toluhydrochinons:

	$C_7H_8O_2$	Gefunden
C . . . . .	67·74	67·38
H . . . . .	6·45	6·52

Die vom Äther ungelöst zurückgebliebenen Flocken lösten sich in Kalilauge mit grüner Farbe und konnten mit Salzsäure wieder gefällt werden.

Die geringe Menge des hier gebildeten Körpers dürfte ein Condensationsproduct sein, wie ein solches reichlicher durch Erhitzen der Säure mit Schwefelsäure erhalten wurde.

Wird nämlich Homooxysalicylsäure mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, so löst sich dieselbe mit schön grüner Farbe auf. Wasser fällt aus dieser Lösung die unveränderte Säure wieder heraus. Erst wenn die Temperatur 100° erreicht hat, zeigen Proben nach dem Verdünnen mit Wasser wenige rothe Flocken eines unlöslichen Körpers, dessen Menge bei Steigerung der Temperatur auf 120 bis 130° bedeutend zunimmt, während zugleich auch das Auftreten von schwefliger Säure und von Kohlensäure eine tiefere Zersetzung verräth.

Erhält man diese Temperatur 4 bis 5 Stunden hindurch und trägt nach dem Erkalten die Masse in Wasser ein, so scheiden sich reichlich schön rothe Flocken aus, die zunächst durch decantiren, dann am Filter gewaschen wurden. Nach dem Trocknen hinterblieb ein dunkelrothes Pulver, das von den meisten Lösungsmitteln nur spärlich aufgenommen wurde. Wird dasselbe mehrmals mit Aceton digerirt, so zeigt die filtrirte Flüssigkeit anfangs eine intensiv rothe Färbung, während die späteren Filtrate wenig gefärbt erscheinen.

Der in Aceton ungelöste Körper wurde in warmer Kalilauge aufgenommen, filtrirt und im Filtrate durch Salzsäure wieder ausgefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 130° gab er bei der Analyse:

	I.	II.
C. . . . .	63·93	63·84
H. . . . .	4·03	4·22

Die Zahlen entsprechen der Formel  $C_{16}H_{12}O_6$ , welche einem zweifach methylylirten Tetraoxyantrachinon zukommt, und welche 64·00 Percent Kohlenstoff und 4·00 Percent Wasserstoff verlangt.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr schwer, in Aceton und Eisessig besonders in der Wärme etwas besser löslich. Wolle und Seide wird von ihr beim Kochen mit Wasser blass violett gefärbt. In Kalilauge löst sich der Farbstoff in der Kälte mit grüner, in der Wärme mit blauer Farbe, Säuren fällen ihn aus diesen Lösungen unverändert wieder heraus. Im Kohlen säurestrom erhitzt sublimirt der Körper in schön carminrothen Nadeln, die unter dem Mikroskope platte Prismen darstellen und über  $300^\circ$  schmelzen.

Zur Prüfung ob die besprochene Verbindung wirklich ein durch Condensation aus der Homooxysalicylsäure entstandenes Anthracenderivat ist, wurde sie der Reduction mit Zinkstaub unterworfen. Es war dabei eine feste Substanz sublimirt, die ihrer Entstehung gemäss ein Kohlenwasserstoff und am ehesten ein Dimethylanthracen sein dürfte. Die Ausbeute war zu gering, als dass eine Elementaranalyse hätte ausgeführt werden können. Es musste daher vorläufig die Ermittlung der Zusammensetzung desselben unterbleiben und es können im Folgenden nur einige qualitative Eigenschaften angeführt werden. Die Verbindung ist in heissem Eisessig leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten aus demselben fast quantitativ aus.

Aus einer heiss concentrirten, alkoholischen Lösung scheidet sie sich in schwach gelb gefärbten Krystallen aus, die unter dem Mikroskope flache, stumpf zugespitzte Prismen darstellen.

Mehrmals mit Eisessig und Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und gepresst zeigten diese einen Schmelzpunkt von  $242^\circ$  C.

Die Auszüge, welche, wie früher erwähnt, bei Behandlung des rohen Farbstoffes mit Aceton erhalten worden waren, hinterliessen nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels eine roth gefärbte Substanz, die der Hauptmasse nach aus dem in Aceton schwerlöslichen Körper bestand. Dass daneben aber noch eine

zweite Substanz zugegen ist, erkennt man beim Erhitzen im Kohlensäurestrom, indem hiebei neben den früher beschriebenen rothen flachen Prismen noch lange, gut ausgebildete, gelbgrüne Nadeln sublimirten, welche letztere sich in Kalilauge mit gelbrother Farbe lösen und daraus durch Salzsäure nicht mehr ausgeschieden werden.

Ich bin soeben damit beschäftigt, mir neue Menge von Homooxysalicylsäure darzustellen und hoffe, in kurzer Zeit ausführlicher über die Producte der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die genannte Verbindung berichten zu können.