

## Über einige Derivate der $\alpha$ -Dioxybenzoesäure.

Von J. Zehenter.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

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

In der I. Abhandlung „Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren“ erwähnten C. Senhofer und C. Brunner (LXXX. Bd. der Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaft, II. Abth. Juli-Heft, Jahrg. 1879), dass die von ihnen dargestellte  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Sulfosubstitutionsproduct gibt und dass es vielleicht auch möglich sei, aus diesem Körper durch Verschmelzen mit Ätzkali eine Trioxycarbonsäure zu erhalten.

Über Anregung der obgenannten Verfasser nahm ich nun die weitere Untersuchung jenes Sulfosubstitutionsproductes wieder auf, nachdem ich mir eine grössere Menge von  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure verschafft hatte. Die Methode ihrer Darstellung war dieselbe, wie sie C. Senhofer und C. Brunner in ihrer früher erwähnten Abhandlung angegeben haben, nur wurde statt des Salzbadens immer das Amylalkoholbad angewendet.

Dabei war die verschiedene Ausbeute an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dioxybenzoesäure bemerkenswerth, welche bei den einzelnen Darstellungen erzielt werden konnte. So wurden einmal bei 50 Procent des ursprünglich angewendeten Resorcins als  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure erhalten, während die Menge der  $\beta$ -Dioxybenzoesäure kaum ein Procent betrug. Die früher erwähnten Verfasser erhielten nur 30—35 Procent von der ersteren Säure, von der letzteren 3 Procent. Bei andern Versuchen steigerte sich mitunter die Ausbeute von  $\beta$ -Dioxybenzoesäure auf 6—10 Procent, während andererseits  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure in bedeutend geringerer Menge

erhalten worden war. Die Ursache dieser schwankenden Ausbeute konnte nicht ermittelt werden.

Im Nachfolgenden gebe ich nun das Resultat der Untersuchungen über das Verhalten der  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure zu Schwefelsäure und zu Brom:

#### a) Sulfoderivat.

Verreibt man bei 100° getrocknete  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure mit der 4—5fachen Menge reiner, concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so findet noch keinerlei Einwirkung statt, erhitzt man aber das Gemenge in einem Kolben auf dem Wasserbade, so tritt bald Bräunung des Gemisches ein, der in kurzer Zeit vollständige Lösung mit rothbrauner Farbe folgt. Die Flüssigkeit wird nun mit Wasser verdünnt und mit Äther 2—3mal ausgeschüttelt.

Der Äther hinterliess beim Abdestilliren eine krystallinische Masse. Wegen der geringen Menge konnte auf eine quantitative Bestimmung nicht eingegangen werden und ich musste mich damit begnügen, qualitativ ihre Eigenschaften festzustellen.

Verschmolzen mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlsaurem Natron liefert sie Schwefelsäure; ist also eine schwefelhaltige Substanz. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, krystallisirt aus allen drei Lösungsmitteln, am schönsten aus Äther in feinen Nadeln, die bei 175—180° schmelzen. Die wässrige Lösung derselben gibt mit Eisenchlorid eine rothe Farbenreaction, mit neutralem, essigsäurem Blei keine Fällung, mit alkalischer Silber- und Kupferlösung tritt in der Kälte keine, wohl aber in der Wärme, Reduktion ein.

Die von der obigen ätherischen Lösung getrennte Flüssigkeit wurde in der Siedhitze mit feingeschlammten, kohlsaurem Blei im Überschuss versetzt, heiss vom gebildeten schwefelsäurem und unzersetzten kohlsauren Blei getrennt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

In Lösung ist nun freie Sulfo- $\alpha$ -Dioxybenzoesäure. Beim Verdampfen am Wasserbade, schliesslich im Vacuum bleibt eine röthlich gefärbte, deutlich krystallinische Masse zurück, welche sich aber zur Analyse noch nicht rein genug erwies. Sie wurde deshalb durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt

aus Wasser weiter gereinigt. Die Krystalle, welche deutlich ausgebildete Nadeln darstellen, sind hygroskopisch und entsprechen nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure der Formel  $C_7H_6O_7S+2H_2O$ . Die Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_7H_6O_7S+2H_2O$	Gefunden	
	I	II
C . . . 31·11	30·86	30·85
H . . . 3·70	3·84	3·75
S . . . 11·85	12·07	—

Beim Versuche, die Säure bei  $100^\circ$  zu trocknen, trat bereits Zersetzung ein, welche in einer deutlichen Schwefelsäurereaction sich kundgab. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung der Säure eine intensiv blutrothe Färbung, mit neutralem, sowie mit basisch essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag, mit Chlorkalklösung eine hellrothe Flüssigkeit, welche erst nach langem Stehen dunkelgelb wird. Die Säure ist in kaltem Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich. Beim längeren Liegen an der Luft zerfliesst sie nicht, nimmt aber eine gelbe Färbung an.

Zur Controle obiger Verbindung wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Neutrales Barytsalz. Man sättigt eine heisse Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryt ab und filtrirt. Theils schon beim Erkalten, theils aber erst beim Einengen scheidet sich das Salz in büschelförmig gruppirten Prismen aus, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind und beim längeren Liegen an der Luft verwittern.

Das lufttrockene Salz entspricht der Formel  $C_7H_4O_7SBa+2H_2O$ . Bei  $180^\circ$  getrocknet verliert es 8·84 Procent Wasser. Aus obiger Formel berechnen sich 8·89 Procent Krystallwasser.

Das bei  $180^\circ$  getrocknete Salz gab analysirt:

$C_7H_4O_7SBa$	Gefunden
C . . . . . 22·76	22·53
H . . . . . 1·08	1·44
S . . . . . 8·67	8·70
Ba . . . . . 37·13	36·99

Saures Barytsalz. Wurde erhalten, indem man aus einer bestimmten Quantität der freien Säure das neutrale Barytsalz

darstellte und die Lösung desselben mit einem dem früheren gleichen Säurequantum versetzte. Beim Einengen im Vacuum scheidet sich ein weisses Pulver aus, das unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch erscheint. Bei  $100^\circ$  getrocknet verliert das Salz kein Krystallwasser, bei  $130^\circ$  tritt bereits Zersetzung ein.

Die bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz gab analysirt:

$\underline{C_{14}H_{10}O_{14}S_2Ba+3H_2O}$	Gefunden
C . . . . . 25·57	25·34
H . . . . . 2·44	2·38
Ba . . . . . 20·85	20·93

Kalisalz. Dargestellt durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlen-saurem Kali und Einengen der Lösung im Wasserbade. Es scheiden sich sehr schön ausgebildete, farblose Prismen aus, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Farbenreaktion geben.

Der Körper entspricht lufttrocken der Formel  $C_7H_4O_7SK_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Bei  $100^\circ$  getrocknet verlor er 16·84 Procent Wasser. Aus obiger Formel berechnet sich für  $3\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser 16·89 Procent. Die bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

$\underline{C_7H_4O_7SK_2}$	Gefunden
C . . . . . 27·09	26·89
H . . . . . 1·29	1·66
S . . . . . 10·32	10·54
K . . . . . 25·16	24·90

Bleisalz. Bildet sich durch Neutralisiren der heissen Lösung der freien Säure mit kohlen-saurem Blei. Schon beim Erkalten scheidet sich das Salz in kurzen vierseitigen Prismen aus.

Bei  $150^\circ$  getrocknet verliert es 2 Mol. Krystallwasser.

$\underline{C_7H_4O_7SPb+2H_2O}$	Gefunden
$2H_2O$ . . . . . 7·58	7·73

Die getrocknete Substanz gab analysirt:

$\underline{C_7H_4O_7SPb}$	Gefunden
C . . . . . 19·15	18·91
H . . . . . 0·91	1·16
Pb . . . . . 47·15	46·81

Basisches Kupfersalz, erhalten durch anhaltendes Digeriren der freien Säure mit kohlen-saurem Kupfer am Wasserbade. Man erhält nach dem Abfiltriren des überschüssigen kohlen-sauren Kupfers eine schön grün gefärbte Lösung, welche im Vacuum eingeengt, grüne Krystallkrusten ausscheidet.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_{14}\text{S}_2\text{Cu}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C . . . . . 22·63	22·38
H . . . . . 2·15	2·04
Cu . . . . . 25·66	25·45

Bei 100° getrocknet verlor die lufttrockene Substanz:

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_{14}\text{S}_2\text{Cu}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
10H <sub>2</sub> O . . . . . 19·51	19·24

Versetzt man die wässrige Lösung dieses Salzes mit Aetzammoniak, so wird die ursprünglich grüne Lösung bald gelb, später braun und bei längerem Stehen an der Luft geht diese Färbung in roth, schliesslich in violett über.

Das neutrale Silbersalz, welches durch längeres Digeriren von kohlen-saurem Silber mit freier Säure am Wasserbade erhalten wurde, stellt nach dem Einengen im Vacuum sehr schön glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar, welche sich am Lichte nur langsam verändern und in Wasser leicht löslich sind.

Lufttrocken entspricht das Salz der Formel  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Bei 100° getrocknet verliert es sein Krystallwasser.

Berechnet	Gefunden
2H <sub>2</sub> O . . . 7·44	7·63

Das so getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7\text{Ag}_2\text{S}$	Gefunden
C . . . . . 18·75	18·69
H . . . . . 0·89	1·02
Ag . . . . . 48·21	48·45

Ammonsalz kann erhalten werden durch Neutralisation der freien Säure mit Aetzammoniak und stellt unter dem Mikroskope feine Nadeln dar, die in Wasser sehr leicht löslich sind. —

Der Versuch, die Säure durch Schmelzen mit Ätzkali in eine Trioxycarbonsäure überzuführen, lieferte immer ein negatives Resultat.

Erst bei der Temperatur von  $320^\circ$  kann Entwicklung von schwefliger Säure nachgewiesen werden. Nachdem diese Temperatur längere Zeit angedauert hatte, wurde die Schmelze in Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Verdampfen kaum nennenswerthe Mengen eines Rückstandes.

Ausgehend von der Voraussetzung, dass durch das Schmelzen mit kaustischen Alkalien vielleicht die Carboxylgruppe vor der Sulfogruppe ausgelöst werde, habe ich auch Schmelzen des Kalisalztes sowohl mit Ätzkali, wie mit Ätznatron bei niedrigen Temperaturen unterbrochen, um so eventuell zu einer Resorcinmonosulfosäure zu gelangen. Ich ging dabei in der gleichen Weise vor, wie Barth und Senhofer bei der Darstellung der Phenolmetalsulfosäure (Berl. Chem. Ber. 1876, S. 969), gelangte jedoch auch hiebei zu keinem Resultate.

#### b) Bromderivate.

Vermischt man  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure in wässriger Lösung allmählig mit so viel Bromwasser, dass es auf ein Molekül der Säure drei Moleküle Brom trifft und sorgt durch Einlegen von Eis, dass die Temperatur eine niedrige bleibt, so entsteht zuerst ein gelber Niederschlag, der auf weiteren Zusatz des Reagens wieder verschwindet. Erst bei der vollständigen Zugabe des oben angedeuteten Bromquantums erfolgt eine neue Ausscheidung brauner Flocken.

Ueberlässt man die Flüssigkeit längere Zeit sich selbst, so erfolgt eine weitere Ausscheidung von weissen, langen Nadeln. Als eine Vermehrung derselben nicht mehr wahrgenommen werden konnte, wurden sie abfiltrirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es war auffallend, dass die Substanz im Wasser viel schwerer löslich war, als in dem Lösungsmittel, aus dem es sich ursprünglich ausgeschieden hatte. Wahrscheinlich bedingt die Gegenwart der gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoffsäure die leichtere Löslichkeit. Aus reinem Wasser krystallisirt der Körper in feinen verfilzten Nadeln, wie dies

Hlasiwetz und Barth vom Tribromresorcin (Ann. d. Chem., Bd. 130, S. 357) angeben. Auch die Analyse der Substanz gab Zahlen, die der Formel des Tribromresorcins entsprechen.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab:

<u>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>2</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C . . . 20·75	20·94
H . . . 0·86	1·11
Br . . . 69·16	68·96

Die Substanz schmilzt unter Wasser, gibt mit Eisenchlorid nach einiger Zeit einen rothbraunen Niederschlag und zeigt einen Schmelzpunkt von 111°. Sie ist daher unzweifelhaft als das schon bekannte Tribromresorcin anzusprechen.

Die letzten Mutterlaugen des Tribromresorcins lieferten beim weiteren Eindampfen eine geringe Menge einer schlecht krystallisirenden Substanz, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade Dämpfe ausstieß, welche die Augen heftig reizten. Bei erneuter Behandlung mit Wasser bleibt ein Theil dieses Körpers unlöslich zurück, während ein anderer Theil sich löst und beim Erkalten wieder krystallinisch ausscheidet. Ich konnte, da die Menge zu einer weiteren Untersuchung zu gering war, nur constatiren, dass unter dem Mikroskope die Formen der  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure wahrscheinlich neben denen der gleich später zu beschreibenden Dibrom- $\alpha$ -Dioxybenzoesäure zu erkennen waren. Es hat sich demnach die Reaction insoferne in der beabsichtigten Weise vollzogen, als wirklich drei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt worden waren, aber gleichzeitig war eine Auslösung von Kohlensäure erfolgt.

Bei denjenigen Isomeren der  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure, bei welchen ebenfalls die Einwirkung von Brom schon durchgeführt ist, Protocatechusäure und Dioxybenzoesäure, wurde bisher eine analoge Abspaltung der Kohlensäure nicht beobachtet. Nichtsdestoweniger kann die Reaction kaum auffallen, wenn man berücksichtigt, dass die  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure schon beim Erwärmen für sich auf 160—165° Kohlensäure entweichen lässt.

Zu dem gleichen Resultate gelangte ich, als der vorige Versuch in der Weise abgeändert wurde, dass ich die  $\alpha$ -Dioxy-

benzoesäure in viel Wasser löste und in die Lösung derselben das Brom mittelst eines Luftstromes in Dampfform einleitete.

Ein wesentlich anderes Ergebniss wurde erzielt bei Einwirkung des Broms auf  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure in ätherischer Lösung.

Bringt man beide Substanzen in dieser Lösung zusammen, so bleibt nach dem Verdunsten des Äthers eine krystallinische Masse zurück, die aus kleinen Nadeln besteht, welche zu Warzen gruppiert erscheinen. Erst nach mehrtägigem Stehen hat sich der grösste Theil der gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoffsäure verflüchtigt. Nachdem die Masse vollkommen trocken geworden war und zu rauchen aufgehört hatte, wurde sie mit Benzol digerirt, worin sich eine geringe Menge der Substanz löste, während der weitaus grössere Theil ungelöst blieb. Die in Benzol lösliche Substanz wurde nach dem Umkrystallisiren aus Wasser leicht als Tribromresorcin erkannt. Die Menge, die sich davon gebildet hatte, war nur eine geringe.

Derjenige Theil des Ätherrückstandes, der sich in Benzol nicht gelöst hatte, wurde in heissem Wasser aufgenommen. Es schieden sich daraus beim Erkalten glänzende Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten werden. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, sehr leicht aber in Aether und Alkohol löslich.

Die wässrige Lösung reagirt sauer, gibt mit Eisenchlorid eine schöne violette Färbung, welche sich selbst nach tagelangem Stehen nicht verändert. Mit neutralem und basisch essigsauerm Blei, wie auch mit salpetersauerm Silber gibt sie weisse Niederschläge. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, löst sich die Substanz auf, beim Erkalten färbt sich die Flüssigkeit grün. Die Verbindung schmilzt bei  $214^\circ$ , wobei man die Zersetzung derselben durch den Nachweis reichlicher Kohlensäureabspaltung constatiren kann.

Die Säure ist, wie die Analyse ergab, eine Dibrom- $\alpha$ -Dioxybenzoesäure und entspricht lufttrocken der Formel  $C_7H_4O_4Br_2 + H_2O$ . Bei  $100^\circ$  getrocknet, verliert sie ihr Krystallwasser.

Berechnet	Gefunden	
	I	II
$H_2O \dots 5.45$	5.58	5.75



Die getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$	Gefunden	
	I	II
C . . . . . 26·92	26·61	26·84
H . . . . . 1·28	1·46	1·36
Br . . . . . 51·28	—	51·27

Von dieser Säure wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Kalisalz, erhalten durch Neutralisiren der freien Säure mit Ätzkali. Beim Einengen im Vacuum scheiden sich deutliche Nadeln aus, welche im kalten Wasser sehr leicht löslich sind und mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung geben. Das Salz verpufft beim Erhitzen sehr heftig. Es entspricht lufttrocken der Formel  $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4\text{Br}_2\text{K}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Bei  $100^\circ$  getrocknet verliert es 2 Mol. Wasser.

$\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4\text{Br}_2\text{K}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$2\text{H}_2\text{O} \dots 7\cdot98$	8·24

Das bei  $100^\circ$  getrocknete Salz gab bei der Analyse:

$\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4\text{Br}_2\text{K}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C . . . . . 20·24	20·00
H . . . . . 1·20	1·34
Br . . . . . 38·55	38·51
K . . . . . 18·79	18·55

Kalksalz. Setzt man zu der Lösung der freien Säure einen Ueberschuss von kohlen-saurem Kalk, kocht und filtrirt, so scheiden sich aus dem Filtrate beim Einengen im Vacuum Krusten aus, welche unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch erscheinen. Das Salz ist im kalten Wasser leicht löslich und entspricht lufttrocken der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8\text{Br}_4\text{Ca} + 8\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, verliert es  $6\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8\text{Br}_4\text{Ca} + 8\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \dots 14\cdot36$	14·35

Das so getrocknete Salz gab bei der Analyse:

<u><math>C_{14}H_6O_8Br_4Ca + 2H_2O</math></u>	<u>Gefunden</u>
C . . . . . 24·07	24·06
H . . . . . 1·43	1·66
Ca . . . . . 5·73	5·92

Basisches Bleisalz. Versetzt man die heisse Lösung der freien Säure mit neutralem, essigsäuren Blei im Ueberschuss, so fällt ein weisser Niederschlag heraus, der abfiltrirt, gewaschen und getrocknet einem basischen Bleisalz entspricht. Das Salz ist in kaltem Wasser nicht, im heissen schwer löslich und stellt unter dem Mikroskope baumförmig verzweigte Krystallaggregate dar. Die lufttrockene Substanz, welche kein Krystallwasser enthält, lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

<u><math>C_7H_2O_4Br_2Pb</math></u>	<u>Gefunden</u>
C . . . . . 16·25	16·52
H . . . . . 0·39	0·68
Pb . . . . . 40·04	39·94

Silbersalz. Dargestellt durch Vermischen einer heissen Lösung der freien Säure mit salpetersaurem Silber. Es fällt ein weisser Niederschlag heraus, der aus feinen Nadeln besteht, schwer im kalten, leichter im heissen Wasser löslich ist. Er schwärzt sich am Lichte fast gar nicht. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Die lufttrockene Substanz gab analysirt:

<u><math>C_7H_3Br_2O_4Ag</math></u>	<u>Gefunden</u>
C . . . . . 20·05	20·25
H . . . . . 0·72	0·96
Ag . . . . . 25·76	25·52

Basisches Kupfersalz. Wird die wässerige Lösung des Ammonsalzes mit Kupfervitriol versetzt, so fallen grüne Flocken heraus, welche selbst unter dem Mikroskope keine Krystallisation erkennen lassen. Sie sind auch in heissem Wasser fast unlöslich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

$C_7H_2Br_2O_4Cu+H_2O$	Gefunden
C . . . . . 21·46	21·66
H . . . . . 1·02	1·40
Cu . . . . . 16·22	15·98

Ammonsalz, erhalten durch Neutralisiren freier Säure mit Aetzammoniak. Es stellt lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar.

Was die Ausbeute der untersuchten Säure betrifft, so betrug sie fast die theoretisch berechnete Menge aus der angewendeten  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure.

Zur Darstellung dieser zweifach gebromten Säure war so viel Brom verwendet worden, als zur Bildung einer dreifach gebromten nothwendig ist. Da kein freies Brom nachzuweisen war und doch eine gute Ausbeute an Dibrom- $\alpha$ -Dioxybenzoesäure erhalten wurde, so dürfte ein Drittel des Broms wohl zu einer theilweisen Zersetzung des Aethers, der als Lösungsmittel gedient hatte, verbraucht worden sein. Ein Versuch, durch Einwirkung von vier Brom auf ein Molekül  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure die früher erhaltene Verbindung herzustellen, ergab aber eine unverhältnissmässig geringe Ausbeute an Rohmaterial, das sich überdies noch als ein Gemenge von einfach, zweifach und ungebromter  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure erwies.

Ich blieb daher bei der Wiederholung der Bromirung zur Darstellung der zweifach gebromten Säure beim erst angegebenen Gewichtsverhältnisse stehen.

Kocht man eine concentrirte wässrige Lösung der Dibrom- $\alpha$ -Dioxybenzoesäure durch längere Zeit, so fällt es auf, dass beim Erkalten eine geringere Ausscheidung erfolgt, als der Löslichkeit der Säure entspricht. Eine nähere Untersuchung ergab, dass beim Kochen der freien Säure in Wasser Kohlensäureabspaltung stattfindet. Ich benützte dieses Verhalten der Säure, um durch sie zu einem zweifach gebromten Resorcin zu gelangen. Mehrere Versuche ergaben, dass es am passendsten sei, nur geringe Mengen der Säure, etwa zwei Gramm, mit der dreissigfachen Menge Wasser durch zwei Stunden am Rückflusskühler zu kochen.

Die Flüssigkeit wurde hierauf mit kohlen-saurem Ammon neutralisirt und mit Äther erschöpft.

Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein grün gefärbter, syrupartiger Rückstand, der erst nach längerer Zeit zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Diese gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_6H_2Br_2(OH)_2$	Gefunden
C. . . . . 26·86	27·00
H . . . . 1·49	1·74
Br . . . . 59·70	59·51

Sie ist demnach ein Dibromresorcín. In kaltem Wasser ist der Körper sehr schwer, in kochendem leichter löslich. Aus Wasser krystallisirt die Substanz in langen, farblosen Nadeln, welche, wenn weniger ausgebildet, oft zu warzenförmigen Gruppen vereinigt sind. Der Schmelzpunkt der aus Wasser öfters umkrystallisirten Substanz lag constant zwischen  $83-85^\circ$ . Mit Eisenchlorid gibt die wässrige Lösung dieses Dibromresorcíns zuerst eine schwach violette Färbung, welche aber bald verschwindet und nach längerer Zeit einem rothbraunen Niederschlag Platz macht. Mit Chlorkalklösung entsteht eine vorübergehend intensiv gelbe Färbung, mit neutralem und basisch essigsäurem Blei bilden sich weisse Niederschläge. In Ätzammoniak und in Natronlauge löst sich der Körper leicht auf, wird aber durch Salzsäure wieder herausgefällt. Die Ausbente von dieser Substanz kam der theoretisch berechneten nahe.

Die wässrige Lösung, welche vom Äther getrennt worden war, gab nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bei erneuter Behandlung mit Äther an diesen eine geringe Menge einer harzigen Substanz ab, welche nicht näher untersucht werden konnte.

Das von A. W. Hofmann aus dem Eosin dargestellte Dibromresorcín (Berl. Chem. Berichte 1875, S. 64) hat einen höheren Schmelzpunkt ( $92-93^\circ$ ) und stimmt auch in seiner Eisenreaction nicht mit dem aus der Dibrom- $\alpha$ -Dioxybenzoesäure erhaltenen überein.

Nach dem gleichen Verfahren, durch welches die zweifach gebromte Säure erhalten worden war, gelingt es auch eine einfach gebromte darzustellen.

Lässt man Brom auf  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure in dem Gewichtsverhältnisse, wie es der Gleichung  $C_7H_6O_4 + 2Br = C_7H_5BrO_4 + BrH$  entspricht, in ätherischer Lösung einwirken, so hinterbleibt beim Eindampfen des Äthers in gelinder Wärme ein graubrauner Rückstand. Behandelt man diesen mit siedendem Chloroform, so löst sich der grösste Theil desselben, während nur eine geringe Menge einer schmierigen Masse zurückbleibt, welche auch von Alkohol und Äther nicht aufgenommen wird.

Nach dem Abdestilliren des Chloroform bleibt eine schön weisse Masse zurück, die beim Umkrystallisiren aus Wasser sich in feinen, häufig gekrümmten Prismen ausscheidet, welche oft warzenförmige Krystallaggregate bilden. In kaltem Wasser ist die Substanz schwer löslich. Ihre Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, mit neutralem und basisch essigsäurem Blei weisse Niederschläge, mit salpetersäurem Silber keine Fällung. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich. Die Säure schmilzt bei  $184^\circ$  unter Zersetzung. Die lufttrockene Substanz entspricht der Formel  $C_7H_5O_4Br + H_2O$ .

Ihr Krystallwasser verliert sie bei  $100^\circ$ .

$C_7H_5O_4Br + H_2O$	Gefunden
$H_2O \dots 7.17$	7.26

Die bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

$C_7H_5O_4Br$	Gefunden
C . . . 36.05	36.12
H . . . 2.15	2.28
Br . . . 34.33	34.53

Es war demnach eine Monobrom- $\alpha$ -Dioxybenzoesäure und ihre Ausbeute betrug 70 Procent der theoretisch verlangten Menge.

Von dieser Säure wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Kaliumsalz. Erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit Ätzkali. Beim Einengen im Vacuum scheiden sich in Wasser

leicht lösliche concentrisch gruppirte Nadeln aus. Die lufttrockenen Krystalle enthalten  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, welche bei  $100^\circ$  entweichen.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{BrK} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \dots 9.06$	9.17

Die bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz gab:

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{BrK}$	Gefunden
C . . . . . 30.99	31.06
H . . . . . 1.48	1.81
K . . . . . 14.39	14.01

Barytsalz aus der freien Säure durch Kochen mit frisch gefälltem kohlsauren Baryt dargestellt, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Beim Einengen im Vacuum scheiden sich deutliche, glänzende Krystalle aus, die  $7\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthalten, von denen sie  $5\frac{1}{2}$  Mol. bei  $100^\circ$  verlieren. Der Rest entweicht bei  $150^\circ$  noch nicht, bei  $160^\circ$  findet bereits Zersetzung statt. Die lufttrockene Substanz gab bei  $100^\circ$  getrocknet:

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{Br}_2\text{Ba} + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \dots \dots 13.45$	13.53

Das bei  $100^\circ$  getrocknete Salz lieferte bei der Analyse die Zahlen:

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{Br}_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C . . . . . 26.37	26.66
H . . . . . 1.88	1.70
Br . . . . . 25.12	24.74
Ba . . . . . 21.51	21.83

Kupfersalz. Wird die wässrige Lösung der freien Säure mit kohlsaurem Kupfer erwärmt, so bildet sich eine schön grün gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Abfiltriren des überschüssig zugesetzten kohlsauren Kupfers beim Einengen im Vacuum schöne tafelförmige Krystalle ausscheidet. Lufttrocken entspricht das Salz der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_8\text{Cu} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Bei 100° getrocknet verliert es sein Krystallwasser.

<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
$4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \dots 13\cdot31$	13\cdot33

Die Kupferbestimmung der wasserfreien Substanz gab:

<u><math>\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_8\text{Cu}</math></u>	<u>Gefunden</u>
Cu . . . . . 12\cdot04	11\cdot95

Bleisalz erhalten durch Fällen des neutralen Kalisalzes mit essigsauerm Blei. Es ist ein unter dem Mikroskope nicht als krystallinisch erkennbarer, in kaltem Wasser beinahe unlöslicher Niederschlag.

Das lufttrockene Salz enthält 3 Mol. Wasser, welche es beim Erhitzen auf 150° abgibt.

<u><math>\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_8\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}</math></u>	<u>Gefunden</u>
$3\text{H}_2\text{O} \dots \dots 7\cdot45$	7\cdot62

Die Bleibestimmung ergab:

<u><math>\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_8\text{Pb}</math></u>	<u>Gefunden</u>
Pb . . . . . 30\cdot85	31\cdot05

Silbersalz. Wird die freie Säure in mit wenig Alkohol versetztem Wasser gelöst und diese Lösung mit Fluorsilber im Ueberschuss versetzt, so fällt ein weisser Niederschlag heraus, welcher unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch erscheint. Dieser wurde im Dunkeln abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, da er sich am Lichte rasch schwärzt. Die lufttrockene Substanz verliert bei 100° 1 Mol. Krystallwasser.

<u><math>\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{BrAg} + \text{H}_2\text{O}</math></u>	<u>Gefunden</u>
$\text{H}_2\text{O} \dots \dots 5\cdot03$	4\cdot68

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse die Zahlen:

<u><math>\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{BrAg}</math></u>	<u>Gefunden</u>
C . . . . . 24\cdot71	24\cdot56
H . . . . . 1\cdot18	1\cdot45
Ag . . . . . 31\cdot76	31\cdot38

Auch die Monobrom- $\alpha$ -Dioxybenzoesäure zerfällt beim Kochen mit Wasser, indem sich hierbei deutlich die Entwicklung von Kohlensäure nachweisen lässt. Die Zersetzung geht aber, wie es scheint, weniger glatt als bei der Dibrom- $\alpha$ -Dioxybenzoesäure vor sich und ich musste mich darauf beschränken nur zu constatiren, dass neben viel harzartiger Substanz, gleichzeitig ein krystallinischer Körper sich bildete.

Sobald ich mir neues Material verschafft habe, gedenke ich das Studium dieser Reaktion weiter fortzusetzen.

---