

## Über das Verhalten der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoësäuren und der Anissäure bei der trockenen Destillation.

Von Dr. G. Goldschmiedt und J. Herzig.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1882.)

Das Dioxybenzophenon, welches zuerst von Staedel und Gail<sup>1</sup> dargestellt worden ist, hat wegen seiner Beziehungen zum Aurin,<sup>2</sup> Phenolphthalein<sup>3</sup> und Rosanilin<sup>4</sup> ein erhöhtes Interesse gewonnen. Es ergibt sich bei demselben die Parastellung für die Hydroxylgruppen zur Carbonylgruppe. Ausser diesem Dioxybenzophenon ist noch von Städel und Sauer<sup>5</sup> eine isomere Verbindung, welche als  $\beta$ -Verbindung bezeichnet wurde, aus dem von Chancel und Laurent entdeckten Flavin erhalten worden. Ein drittes Isomeres ist ganz kürzlich durch Michael<sup>6</sup> bekannt worden. Dieser Chemiker stellte dasselbe durch Erhitzen von Salicylsäure und Phenol mit Zinnchlorid dar, woraus sich für dasselbe die Orthostellung einer Hydroxylgruppe ableitet. Die Theorie sieht nun sechs<sup>7</sup> isomere Dioxybenzophenone voraus und wir haben die nachstehend beschriebenen Versuche in der Hoffnung unternommen, die Reihe der isomeren Substanzen zu ver-

<sup>1</sup> Berl. Ber. XI. 746.

<sup>2</sup> Caro und Gräbe, Berl. Ber. XI. 746.

<sup>3</sup> Bayer und Burkhardt, Berl. Ber. XI. 1348.

<sup>4</sup> Liebermann, Berl. Ber. XI. 1434.

<sup>5</sup> Berl. Ber. XIII. 836.

<sup>6</sup> Berl. Ber. XIV. 656.

<sup>7</sup> Hierbei ist nur Rücksicht genommen auf solche Verbindungen, bei welchen die Hydroxyle auf beide Benzolreste vertheilt sind; bekanntlich haben Doebner und Stackmann (Berl. Ber. XV. 2268) ein Isomeres, bei dem diese Bedingung nicht zutrifft, das Benzoresorcin, dargestellt.

vollständigen. Die Aussicht, dieses Ziel durch Destillation der oxybenzoësauren Kalksalze zu erreichen, schien uns von vornherein sehr gering zu sein, weil ja auch Versuche,<sup>1</sup> die angestellt wurden, um von denselben ausgehend durch Destillation mit ameisensaurem Kalk zu den Aldehyden der entsprechenden Oxy-säuren zu gelangen, nicht von Erfolg gekrönt waren. Überdies haben Ost,<sup>2</sup> Kupferberg<sup>3</sup> und v. d. Velden,<sup>4</sup> letzterer speciell auch oxybenzoësaure Erdmetallsalze, unter den verschiedensten Temperaturverhältnissen destillirt und hiebei in den Destillaten nie etwas Anderes als Phenol auffinden können. Es war somit die Bildung der Dioxybenzophenone auf diesem Wege in irgend erheblicher Menge nicht zu erwarten und wir haben deshalb zunächst versucht, ob dies auf dem Umwege der Destillation des Kalksalzes der Äthersäuren der Oxybenzoësäuren nicht zu erreichen wäre. Die Anissäure wurde als am leichtesten beschaffbar in Angriff genommen.

### Anissäure.

Chemisch reine Anissäure wurde in das Kalksalz verwandelt und dieses, nachdem es vollkommen entwässert worden war, aus einer Ter Meer'schen Retorte über freiem Feuer destillirt; die Destillation wurde bei jeder Operation so lange fortgesetzt, bis bei gesteigerter Hitze nichts mehr überging; das Destillat betrug bei den einzelnen Operationen 29 bis 31 Percent des angewandten trockenen Kalksalzes, es war von bräunlicher Farbe, angenehm riechend. Es fing bei 150° zu sieden an und durch oft wiederholte Fractionirung konnte eine grössere bei 151—152° constant siedende Flüssigkeitsmenge isolirt werden; die über 240° siedenden Antheile erstarrten zu um so festeren Krystallmassen, bei je höherer Temperatur sie übergegangen waren, aus den dazwischen liegenden Fractionen, konnten trotz sehr häufig wiederholter Fractionirung keine Producte von constantem Siedepunkte erhalten und eine Trennung der in diesem weiten Temperatur-

---

<sup>1</sup> Gottig, Ber. d. chem. Ges. X, pag. 9.

<sup>2</sup> Journ. f. pr. Chemie. 14. S. 93.

<sup>3</sup> Journ. f. pr. Chemie. 13. S. 103.

<sup>4</sup> Journ. f. pr. Chemie. XV. pag. 151.

intervalle siedenden Substanzen auf diesem Wege nicht erreicht werden. Dies gelang aber bald, nachdem es uns aufgefallen war, dass den um  $180^{\circ}$  siedenden Antheilen ein phenolartiger Geruch eigenthümlich sei, dadurch, dass wir die vereinigten Flüssigkeiten mit verdünntem, wässerigen Kalihydrat schüttelten, den darin unlöslichen Theil in Äther aufnahmen und die ätherische von der wässerigen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter trennten. Nach Verdampfung des Äthers blieb ein Öl zurück, welches getrocknet und abermals fractionirt wurde; hiebei wurde noch eine kleine Menge des bei  $151\text{--}152^{\circ}$  siedenden Körpers und auch des um  $250^{\circ}$  übergelenden krystallinischen erhalten, während die dazwischen liegenden, übrigens im Ganzen nur einige Cubikcentimeter betragenden Fractionen auch jetzt noch der Trennung durch Destillation ein unüberwindliches Hinderniss entgegenstellten. Es zeigte sich später, nachdem wir die Natur des hochsiedenden Körpers mit Sicherheit festgestellt hatten, dass auch die Mittelfractionen nur die beiden erwähnten Substanzen enthalten.

Die den Mittelfractionen durch wässriges Kali entzogenen Partien wurden daraus durch Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Äther wiedergewonnen, das als Rückstand des Ätherauszuges hinterbleibende Oel mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt war nun constant bei  $182\text{--}183^{\circ}$  gelegen und das erstarrende Destillat konnte in Folge seines Geruches, Aussehens und Verhaltens keinen Zweifel darüber aufkommen lassen, dass wir es hier mit Phenol zu thun hatten. Die Eisenchlorid, Fichtenholzspahn-Reaction, der Schmelz- und Siedepunkt wiesen darauf hin und überdies zeigte das durch Bromwasser aus der wässerigen Lösung abgeschiedene krystallinische Product nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Tribromphenols ( $94^{\circ}$ ).

Auch die Natur des bei  $151\text{--}152^{\circ}$  siedenden Körpers war leicht zu ermitteln, der Geruch, sowie der Siedepunkt liessen die Vermuthung, wir hätten es mit Anisol zu thun, um so wahrscheinlicher erscheinen, als das Entstehen dieses Körpers bei der Destillation des anissauren Kalkes ein der Bildung von Phenol aus salicylsaurem Kalk vollkommen analoger Vorgang ist. Diese Vermuthung wurde bestätigt durch Überführung der Substanz in

Phenol, beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr, sowie durch eine Dampfdichtenbestimmung nach dem Quecksilberverdrängungsverfahren ausgeführt.

Angewandte Substanz: 0·1088 Gr.

Angewandtes Quecksilber: 1092·7 Gr.

Ausgeflossenes Quecksilber: 469·7 Gr.

Anfangstemperatur des Bades 19·5°.

Temperatur des Bades 192°.

Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule: 93 Mm.

Barometerstand: 758·7 Mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5OCH_3$
Dichte:	3·91	3·75.

Die krystallisirenden über 240° siedenden Fractionen wurden in einer Kältemischung gekühlt und dann scharf zwischen Fliesspapier gepresst und nochmals destillirt, der Siedepunkt der Substanz liegt nun bei 255°, ihr Schmelzpunkt bei 46°, diese Constanten sind jene, welche für den Anissäuremethyläther von Cahours und von Ladenburg<sup>1</sup> angegeben worden sind. Kocht man die Substanz mit Kalilauge am aufsteigenden Kühler, so löst sie sich darin bald auf und nach dem Ansäuern scheidet sich aus der alkalischen Lösung eine Substanz aus, welche genau den Schmelzpunkt der Anissäure 185° zeigte. Der krystallinische Körper ist also wirklich Anissäuremethyläther, was auch durch eine Analyse erwiesen wurde.

1·2425 Gr. Substanz gaben 0·5789 Gr. Kohlensäure und 0·1302 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C. ....	65·16	65·06
H. ....	5·96	6·02

Nachdem nun die ätherische Natur des hochsiedenden Theiles unseres Destillates ermittelt war, lag es nahe, mit den durch Fractionirung nicht entwirrbaren Producten eine Trennung durch Verseifung zu versuchen; diese wurden daher mit alkoholi-

<sup>1</sup> Annal. d. Chemie u. Pharm. 141, pag. 241.

scher Kalilauge am aufsteigenden Kühler gekocht, dann mit viel Wasser verdünnt. Das sich hierbei abscheidende Öl hatte nach dem Trocknen den Siedepunkt des Anisols, während aus der concentrirten alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure Anissäure abgeschieden wurde, so dass wir wohl behaupten dürfen, die flüchtigen Zersetzungsproducte des anissauren Kalkes beständen nur aus Anisol, Phenol und Anissäuremethyläther, oder enthalten andere Producte zum mindesten nur in verschwindend kleiner Menge. Bemerken wollen wir, dass mindestens zwei Dritttheile des Destillates auf Anisol kommen, und die beiden anderen Bestandtheile desselben zu ungefähr gleichen Antheilen sich vorfinden.

Der Destillationsrückstand, welcher eine graue, manchmal auch braune und blasige Masse darstellte, wurde mit Alkohol extrahirt, dieser hinterliess eine kleine Menge brauner Schmiere, welche nicht weiter berücksichtigt werden konnte. Der in Alkohol unlösliche Theil, welcher nun durchwegs eine hellere Farbe angenommen hatte, wurde mit viel Wasser übergossen und dieses mit Schwefelsäure angesäuert, wobei Kohlensäure in ziemlicher Menge entwich. Durch Filtriren trennte man die Lösung vom Gyps und sonstigem Unlöslichen.

Das Filtrat war hell bernsteingelb gefärbt und gab beim Schütteln mit Äther die darin löslichen Substanzen ab, welche beim Verdunsten desselben in Form eines compacten Krystallkuchen zurückblieben. Dieser Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Bleizucker das durch dieses Reagens Fällbare ausgefällt, der Bleiniederschlag abfiltrirt und gewaschen. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, nach dem Vertreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit Äther ausgeschüttelt, dieser wieder mit Wasser zur Entfernung der Essigsäure behandelt und der Destillationsrückstand des Äthers aus Wasser krystallisirt. Die erhaltenen Krystallnadeln zeigten alle Eigenschaften der Salicylsäure, wie Schmelzpunkt, Eisenreaction u. s. w. Der im warmen Wasser suspendirte Bleiniederschlag wurde gleichfalls mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung nach der Filtration des Schwefelbleies durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Es krystallisirten schon beim Erkalten Nadeln einer Säure vom

Schmelzpunkte 281—282° heraus, deren wässrige Lösung eine intensive rothe Reaction mit Eisenchlorid liefert und welche auch in ihrem sonstigen Verhalten die grösste Übereinstimmung mit der zuerst von Ost,<sup>1</sup> dann von Tiemann und Reimer,<sup>2</sup> Jacobsen<sup>3</sup> und Anderen beschriebenen  $\alpha$  Oxyisophtalsäure zeigt. Sublimirt man die Säure langsam, so spaltet sie Kohlensäure ab und das Sublimat gibt nun mit Eisenchlorid die violette Färbung der Salicylsäure und besitzt auch deren Schmelzpunkt. Auch die Silberbestimmung des durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat als weissen flockigen Niederschlag erhaltenen Silber-salzes, führte zu einem Metallgehalte, der dem des neutralen  $\alpha$  Oxyisophtalsäuren Silbers entspricht.

0·4550 Gr. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·2496 Gr. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_5Ag_2$
Ag. . . . .	54·85	54·55.

Der der Hauptmasse nach aus Gyps bestehende Trocken-rückstand gab an Alkohol noch eine geringe Quantität brauner Schmiere ab, aus welcher durch kochendes Wasser noch etwas Salicylsäure zu gewinnen war.

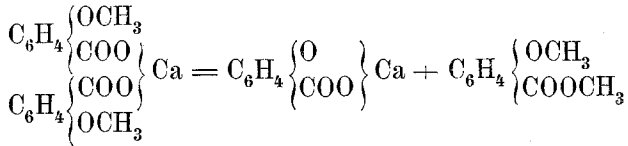
Überblickt man nun das Resultat vorstehend mitgetheilte Untersuchung, so findet sich, dass als flüchtige Zersetzungs-producte in Folge der Einwirkung der Hitze auf anisssäuren Kalk, Anisol, Phenol und Anissäuremethyläther entstehen, während im Rückstande Salicylsäure und Oxyisophtalsäure als Kalksalze, neben kohlen-säurem Kalk und schmierigen Zersetzungsproducten gefunden wurden.

Die Deutung dieses sehr complicirt scheinenden Processes macht bei Berücksichtigung aller bekannten einschlägigen Beobachtungen keine Schwierigkeit. Die Entstehung des Anissäure-methyläthers dürfte durch nachstehende Gleichung:

<sup>1</sup> Journ. f. pr. Chemie. XIV, pag. 103 u. XV pag. 301.

<sup>2</sup> Ber. d. d. chem. Ges. X, pag. 1571.

<sup>3</sup> Ebendasselbst XI, pag. 377 u. 898.



eine einfache Erklärung finden. Die Umwandlung von Paraoxybenzoësäure in Salicylsäure beim Erhitzen ihrer Salze und die Bildung von Dicarbonsäuren bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure sind durch die umfassenden und ausführlichen Untersuchungen von Kupferberg,<sup>1</sup> Ost<sup>2</sup> und v. d. Velden<sup>3</sup> bekannt; auch dass beim Erhitzen anissaurer Salze Anisol, oxybenzoësaurer Salze, Phenol sich bildet, sind längst bekannte Thatsachen.

Obwohl die Einwirkung höherer Temperaturen auf oxybenzoësäure Salze, namentlich auf jene der Alkalien in einer Atmosphäre von Kohlensäure von den bereits genannten Forschern gründlich studirt worden sind, so wollten wir, da unsere Versuche doch nicht unter ganz gleichen Verhältnissen ausgeführt worden sind, wie die angeführten, die Destillation der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoësäuren in ganz gleicher Weise durchführen, wie dies bei dem anissauren Kalke beschrieben worden ist. Im Grossen und Ganzen sind die Resultate, die hiebei erzielt worden sind, den Angaben Kupferberg's und Ost's entsprechende, so weit sich dies auf Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure bezieht, während die Zersetzung des oxybenzoësauren Kalkes in anderer Weise verläuft, als nach den an den Alkalisalzen derselben Säure durch Kupferberg angestellten Beobachtungen zu erwarten war.

### Paraoxybenzoësäure.

Bei Destillation des entwässerten Kalksalzes geht Phenol über; dasselbe ist jedoch in Alkalien nicht vollständig löslich, sondern hinterlässt hiebei einen geringen Rückstand, der durch seinen Geruch an denjenigen des Diphenylenoxyds erinnert, und welcher auch höchst wahrscheinlich von geringen Spuren des-

1) l. c. 2) l. c. 3) l. c.

selben stammt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle erhält man den Körper in Gestalt langer, meist gekrümmter weisser Nadeln. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei  $99^{\circ}$ . Die Menge der uns zur Zeit zur Verfügung stehenden Paraoxybenzoësäure war nicht so gross, dass wir das Studium dieser Substanz hätten unternehmen können, die vielleicht das Diphenylenoxyd<sup>1</sup> der Parareihe sein könnte. Es wird sich wohl Gelegenheit finden, dies bald nachzuholen. Das aus der alkalischen Lösung durch Säuren abgeschiedene Phenol war nach einmaliger Destillation rein. Der Destillationsrückstand in gleicher Weise wie jener des anisssuren Kalkes untersucht, erwies sich als aus denselben Substanzen bestehend. Neben etwas schmierigen Körpern wurde kohlen-saurer, basisch salicylsaurer und  $\alpha$  oxysoptalsaurer Kalk aufgefunden.

### Salicylsäure.

Dass salicylsaurer Kalk sich bei Einwirkung höherer Temperatur ganz wie das Natronsalz verhalte, ist schon längst von Ost mitgetheilt worden, auch haben wir im Rückstande, welcher beinahe weiss geblieben war, nur basisch salicylsauren Kalk nachweisen können. Das Phenol im Destillate hinterliess beim Auflösen in Ätzkali eine Quantität eines Niederschlages, welcher, wenn auch procentisch sehr gering, doch hinreichend war, um die Natur des Körpers festzustellen. Derselbe krystallisirte aus Alkohol in Blättern, deren Schmelzpunkt bei  $80$  bis  $81^{\circ}$  lag und gab mit Pikrinsäure eine gelbe Verbindung, die bei derselben Temperatur ( $94^{\circ}$ ) schmilzt, wie die von Einem von uns in Gemeinschaft mit M. v. Schmidt<sup>2</sup> beschriebene Pikrinsäureverbindung des Diphenylenoxydes. Überdies führte auch der charakteristische Geruch des Diphenylenoxydes zu dessen Erkennung.

Der Umstand, dass bei Untersuchung des Destillates von salicylsaurem Kalke eine, wenn auch geringe, so doch immerhin fassbare Menge Diphenylenoxyd gefunden worden, während dies

---

<sup>1</sup> Dass die fragliche Substanz kein Dioxybenzophenon ist, geht aus der Unlöslichkeit in Kalilauge hervor.

<sup>2</sup> Monatshefte II, pag. 15.



bei dem para- — und wie vorausgeschickt werden soll — dem meta-oxybenzoësauren Kalk nicht der Fall war, vielmehr die Gegenwart desselben nur durch den bekannten Geruch wahrscheinlich gemacht wurde, legt die Vermuthung nahe, das Diphénylenoxyd sei ein Orthoderivat und bilde sich in diesem Falle nicht aus dem fertig gebildeten Phenol, sondern aus den Resten von salicylsaurem Kalk. Die geringen, durch den Geruch erkennbaren Mengen, welche immer bemerkt wurden, könnten, da Salicylsäure bei der Destillation aller drei Oxybenzoësauren sich im Rückstande vorfindet, in allen beobachteten Fällen auf diese zurückzuführen sein.

### Metaoxybenzoësäure.

Der neutrale metaoxybenzoësaure Kalk, ganz so wie es in den anderen Fällen beschrieben erhitzt, gibt ein Destillat, welches grünlich gefärbt ist, dessen zuletzt übergehende Partien erstarren. Es löst sich bis auf eine kleine Trübung mit rother Farbe in Kalilauge auf. Die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, welcher die Trübung aufnahm und überdies sich gelbgrün fluorescirend färbte. Als Ätherrückstand blieb eine minimale Quantität einer schmierigen, schwach nach Diphénylenoxyd riechenden Substanz. Möglicherweise hat sich ein dem Anthrachinon nahestehendes Condensationsproduct gebildet, eine Vermuthung, die durch die grosse Condensationsfähigkeit der Metaoxybenzoësäure, sowie durch Kekule's<sup>1</sup> Beobachtung, dass sich beim Erhitzen des benzoësauren Kalkes Anthrachinon bilde, rechtfertigen lässt.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und gab das ausgeschiedene und abgehobene Ölnach einmaliger Destillation schon, erstarrendes Phenol von richtigem Siedepunkt und eine kleine Menge bei 185° nicht flüchtigen Productes, welches aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt, in den für Metaoxybenzoësäure charakteristischen Krystallen anschoss und deren Schmelzpunkt und süssen Geschmack besass.

Im Rückstande fanden sich neben unveränderter Metaoxybenzoësäure Salicylsäure und auch durch Bleizucker fällbare Säuren, welche hiedurch von den erstgenannten isolirt wurden.

<sup>1</sup> Ber. d. chem. Ges. V, pag. 908.

Der Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die von letzterem befreite Lösung mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt.

Die zuerst anschliessenden Krystalle gaben in Wasser gelöst keine Reaction mit Eisenchlorid und zeigten einen um  $180^\circ$  liegenden Schmelzpunkt, während die Mutterlaugen und daraus später anschliessende Krystalle, welche einen um  $100^\circ$  höher liegenden Schmelzpunkt hatten, die rothe Eisenreaction zeigten. Es ist also wohl zweifellos, dass sich bei Destillation des metaoxybenzoësauren Kalkes Salicylsäure und  $\alpha$ -Oxyisophthalsäure bilde, wie aus der Paraoxybenzoëssäure, überdies aber höchst wahrscheinlich auch die Oxyorthophthalsäure, welche zuerst von Baeyer, später von Tiemann und Landshoff, Schall und von Jacobsen beschrieben worden ist. Diese hat nämlich den Schmelzpunkt  $181^\circ$ , ist durch Blei fällbar und gibt keine Eisenchloridreaction. Da nun die Bildung zweibasischer Säuren unter den gegebenen Bedingungen nachgewiesen ist, dürfte es wohl am wahrscheinlichsten sein, dass die beschriebene zur genaueren Untersuchung nicht hinreichende Säure auch durch Kohlensäureaddition entstanden sei, was aus der Metaoxybenzoëssäure, ohne Umlagerungen annehmen zu müssen, geschehen kann, indem für Oxyorthophthalsäure die Stellung:  $C_6H_3(COOH)_1(COOH)_2(OH)_4$  festgestellt ist.

Wie bereits erwähnt, ist das Verhalten des Kalksalzes der Oxybenzoëssäure durchaus verschieden von jenem ihrer Alkalisalze, von welchen Kupferberg gefunden hat, dass beim Erhitzen derselben im Kohlensäurestromer weder mehrbasische Säuren, noch Isomere der Oxybenzoëssäure entstehen, während es ihm auch nicht gelang, aus dem Destillate derselben reines Phenol abzuschneiden. Der von uns beschriebene Fall der directen Umwandlung von Metaoxybenzoëssäure in Salicylsäure dürfte also jedenfalls bemerkenswerth sein.