

Über die Zersetzungsproducte der Salicylsäureanhydride bei der Destillation.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt**.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1883.)

„In Limpricht's Lehrbuch der organischen Chemie, pag. 914, ist ein Körper C_6H_4O erwähnt, der bei trockener Destillation des Salicylsäureanhydrids auftritt. Diesen habe ich genauer untersucht“. So lautet der erste Satz einer Abhandlung von Märker,¹ aus welcher zu entnehmen ist, dass bei trockener Destillation des Salicylsäureanhydrids, unter 300° der Körper C_6H_4O neben Phenol übergeht, während bei noch höherer Temperatur ein „terpentinartiges“ Destillat erhalten wird, welches nicht untersucht wurde. Märker hat nun durch Erwärmen den Phenylalkohol „grösstentheils“ entfernt und die zurückbleibende Verbindung C_6H_4O durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Er erhielt so weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 103° , deren Analysen zur Formel C_6H_4O führten. Die von Märker aus diesem Körper dargestellten Derivate hatten die den Formeln C_6H_3BrO , $C_6H_3(NO_2)O$ und $C_6H_3(NH_2)O$ entsprechende elementare Zusammensetzung. Es schien mir im hohen Grade auffallend, dass Märker ausdrücklich schreibt, er habe den von Limpricht aufgeführten Körper genauer untersucht, welcher erst bei 156° flüssig wurde, trotzdem er für seine Substanz den Schmelzpunkt 103° angibt und ohne darauf Rücksicht zu nehmen, dass sein Körper „seidenglänzende Nadeln“ Limpricht's „kleine weisse Krystalle“ darstellte. Auch Kraut² hat in seiner nach Versuchen von Schröder und Prinzhorn

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm. 124, pag. 249.

² Annal. d. Chem. u. Pharm. 150, pag. 1.

mitgetheilten Abhandlung: „Über Salicylverbindungen“ mehrfach des Körpers C_6H_4O Erwähnung gethan, ohne dieser Unterschiede zu gedenken und ohne selbst einen Schmelzpunkt anzugeben. Während Limpricht und Märker von dem Anhydride ausgingen, wie es nach der Angabe Gerhardt's¹ durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Natrium erhalten wird, hat Prinzhorn auch unter den Destillationsproducten seiner Trisalicylsalicylsäure, aus Salicylsäure durch Erhitzen mit Acetylchlorid dargestellt, die Verbindung C_6H_4O aufgefunden und für sie eine dieser Formel entsprechende Zusammensetzung aus seinen Analysen berechnet. Weitere Angaben über diese interessante Verbindung konnte ich in der Literatur nicht auffinden. Ich unternahm die Wiederholung dieser Versuche in der Hoffnung, dass es mir gelingen werde, zunächst die Widersprüche in den Angaben der genannten Forscher aufzuklären und mit der Absicht, die Verbindung C_6H_4O , für welche ich als Molekularformel ein Vielfaches für wahrscheinlich hielt, genauer zu studiren. Vorgreifend will ich gleich mittheilen, dass mir weder das Eine noch das Andere gelungen, ja dass ich, trotz der zahlreichen Versuche, die ich ausgeführt habe, weder einen Körper von der Zusammensetzung, die der Formel C_6H_4O zukömmt, je auffinden konnte, noch einen solchen, welcher den Schmelzpunkt 103° gehabt hätte, dass ich vielmehr bei allen meinen diesbezüglichen Experimenten Resultate erzielte, die mit den Angaben Märker's und Kraut's durchaus nicht in Einklang zu bringen sind.

Da es mir ferne lag, mich mit den verschiedenen Anhydriden der Salicylsäure selbst zu beschäftigen, ein Gegenstand, welcher, wie mir scheint, was deren Moleculargrösse und Constitution betrifft, noch nicht endgiltig erledigt ist, habe ich dieselben nicht analysirt, sondern mich damit begnügt, bei deren Darstellung auf das Genaueste die Vorschriften der betreffenden Autoren einzuhalten.

Zunächst wurde durch Erhitzen von Salicylsäure mit Acetylchlorid auf 240° Kraut's Trisalicylsalicylsäure dargestellt und die nur durch Auskochen mit Wasser, aber nicht weiter gereinigte

¹ Ebendasselbst 87, pag. 159.

Masse destillirt. Sie zersetzt sich unter starkem Aufblähen und in der Retorte bleibt ein nicht geringer kohligter Rückstand. Das Destillat, ein gelbes, nach Phenol riechendes Öl, wurde nochmals destillirt und das bis 190° flüchtige aufgefangen. Es erstarrte bald bei Winterkälte und konnte leicht als im Wesentlichen aus Phenol¹ bestehend erkannt werden. Der über 190° siedende Rückstand wurde mit stark verdünnter Kalilauge geschüttelt, der sich abscheidende gelbweisse, flockige Niederschlag filtrirt und bis zum Aufhören der alkalischen Reaction mit Wasser gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war der Körper rein, denn der Schmelzpunkt $172-73^{\circ}$ blieb nun constant. Es ist eine schöne weisse Substanz in feinen Nadeln aus Alkohol krystallisirend und bei ziemlich niederer Temperatur sublimirend.

Bei der Analyse, welche nach der Kopfer'schen Methode ausgeführt wurde, gaben:

0.2550 Grm. Substanz 0.0881 Grm. Wasser und 0.6532 Grm.

Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8O_2$
C	79.18	79.59
H	4.35	4.08

Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_2$ ist kürzlich von Richter² durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf basisch salicylsaures Natron dargestellt worden, nachdem derselbe schon früher von Merz und Weith³ auf anderem Wege erhalten und als Carbonyldiphenyloxyd bezeichnet worden ist. Die von diesen Forschern beobachteten Schmelzpunkte (Richter 170° , Merz und Weith 174°) stimmen mit demjenigen meines Präparates sehr nahe überein. Da Richter noch mit dem Studium

¹ Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Kalilauge wurde derselben das ganze Phenol und etwas Salicylsäure entzogen. Der Äther hinterliess nach dem Verdampfen eine geringe Menge des später zu beschreibenden krystallisirten Körpers $C_{13}H_8O_2$. Die Salicylsäure wurde in gebräuchlicher Weise vom Phenol getrennt und beide durch die bekannten Reactionen identificirt.

² Journal für pract. Chemie 23, pag. 349.

³ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, pag. 187.

dieses Körpers beschäftigt ist, habe ich keine weiteren Versuche mit demselben angestellt, sondern nur zur besseren Identificirung constatirt, dass beim Verschmelzen mit Kalihydrat, wie dies Merz und Weith gezeigt haben, als Spaltungsproducte Salicylsäure und Phenol entstehen, welche in gewohnter Weise von einander getrennt und durch die charakteristischen Reactionen nachgewiesen wurden. Dass Kolbe und Lautemann's¹ lasylsaures Phenylxyd, welches diese Forscher durch Destillation des Reactionsproductes von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Natron erhielten, nichts Anderes, als Carbonyldiphenylxyd ist, darauf hat schon Richter aufmerksam gemacht.

Die von dem rohen Carbonyldiphenylxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt; der Äther, mit Sodalösung geschüttelt, hinterliess nach dem Verdunsten Phenol. (Geruch, Krystallisation, Tribromphenol vom Schmelzpunkt 92° und Fichtenholzspanreaction.) Die Sodalösung wurde nach dem Ansäuern, wobei weisse, krystallinische Nadeln zur Ausscheidung kamen, mit Äther geschüttelt, der nach dem Verdunsten Salicylsäure als Rückstand zurückliess. (Schmelzpunkt, Eisenreaction.) In dieser Weise wurde bei allen folgenden Versuchen verfahren, um Salicylsäure, Phenol und das Ätherketon, eventuell das erwartete Phenylenoxyd von einander zu trennen und diese Substanzen zu erkennen. Kraut sagt in seiner Abhandlung nicht, in welcher Weise Prinzhorn sein Phenylenoxyd abschied, es geht aber aus einer Stelle derselben hervor, dass auch diese Substanz durch Kalilauge weder zersetzt, noch gelöst wurde, so dass ich dieselbe auf dem von mir eingeschlagenen Wege hätte finden müssen, falls sie bei der Destillation entstanden wäre.

Da ich von dem Vorgange Prinzhorn's insoferne abweichend verfuhr, als ich bei dem beschriebenen Versuche das Rohproduct der Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylsäure durch Hitze zersetzte, während er dasselbe gereinigt hatte, so wiederholte ich die Destillation mit einem Materiale, welches nach Kraut's Angabe durch Extraction des Rohproductes mit Äther und Entfärben der Lösung mit Thierkohle gereinigt worden war. In die äthe-

¹ Annal d. Chem. u. Pharm. 115, pag. 196.

rische Lösung war höchstens die Hälfte des angewandten Rohproductes übergegangen, welche nach dem Abziehen des Äthers als gelbes, zähes Öl zurückblieb. Dieses, der früher beschriebenen Behandlung unterzogen, führte zu demselben Resultate, nur war hier die Ausbeute an $C_{13}H_8O_2$ eine bessere. Auch der in Äther unlösliche Antheil des Rohproductes gab bei der Destillation nichts als Phenol, Salicylsäure und Carbonyldiphenyloxyd. Es ist mir nie gelungen, einen bei 103° schmelzenden in Kalilauge unlöslichen Körper auch nur spurenweise zu entdecken.

Es wurde ferner Schiffs¹ Tetrasalicylid, aus Salicylsäure und Phosphoroxychlorid genau nach der Vorschrift bereitet, destillirt und auch dieses Präparat gab die drei genannten Zersetzungsproducte.

Schliesslich wurde auch das Einwirkungsproduct von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Natron, nachdem es mit siedendem Alkohol bis zur Erschöpfung extrahirt und durch kochendes Wasser von Natronsalzen vollständig befreit worden war, der Untersuchung unterzogen. Ich konnte bei diesem Präparate, welches nach den Angaben Gerhardt's dargestellt war, welches also identisch mit jenem von Limpricht und von Märker verwendeten sein musste, und mit welchem unter Anderem auch Prinzhorn gearbeitet hatte, constatiren, dass, wie Letzterer angibt, beim Erhitzen auf 200° (im Ölbad) eine sehr langsame Zersetzung stattfindet. Der Retortenhals beschlägt sich mit einem spärlichen Sublimate, welches, nachdem die Temperatur einige Stunden auf 200° erhalten wurde, herausgenommen sich im Wesentlichen als aus Salicylsäure bestehend erwies, und nur minimale Spuren von in Kalilauge Unlöslichem enthielt; selbst bei 300° ist die Zersetzung noch äusserst langsam; erst wenn man über directem Feuer noch höher destillirt, geht ein beinahe ganz erstarrendes gelbes Öl, zuletzt ein dickes Öl, wahrscheinlich Märker's „terpentinartige“ Substanz, über, welche aber auch schon beim Schütteln mit Wasser zu einer halbfesten Masse erstarrt. Das gesammte Destillat wurde mit Kalilauge geschüttelt und wie immer behandelt. In der alkalischen Lösung wurde, wie in den vorstehend beschriebenen Versuchen, Phenol

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm. 163, pag. 218.

und Salicylsäure gefunden. Das in Kalilauge Unlösliche bestand aus Carbonyldiphenyloxyd neben einer amorphen, nach dem Schmelzen glasartig erstarrenden Substanz, wahrscheinlich Märker's „terpentinartiger“ Körper. Durch Sublimation des Ersteren konnte leicht eine Trennung erzielt werden.

Vergleicht man die procentische Zusammensetzung des Carbonyldiphenyloxyds mit jener des Phenyleneoxydes

	<u>C₁₃H₈O₂</u>	<u>C₆H₄O</u>
O.....	79·59	78·26
H.....	4·08	4·35
O.....	16·33	17·39

so wäre es bei der nicht allzu grossen Verschiedenheit derselben nahe liegend, die Resultate Limpricht's und Prinzhorn's dadurch erklären zu wollen, dass diese beiden Chemiker nicht ganz reine Substanzen in Händen hatten;¹ dieser Auslegung würde sich aber der Umstand entgegenstellen, dass Prinzhorn eine der Analysen seines Phenyleneoxydes mit einem Präparat ausgeführt hat, welches fünfzehn Stunden lang mit Jodwasserstoff auf 200° erhitzt worden war, ohne seine Zusammensetzung zu verändern, eine Behandlung, bei welcher Carbonyldiphenyloxyd zu Methylendiphenyloxyd reducirt wird. Märker's Substanz zeigt einerseits eine zu grosse Differenz im Schmelzpunkt, andererseits eine zu gute Übereinstimmung in der Zusammensetzung der Derivate mit den für die procentische Zusammensetzung der Substitutionsproducte des Phenyleneoxydes berechneten Zahlen, als dass man annehmen dürfte, er hätte ein unreines Präparat in Händen gehabt. Einen Grund dafür anzugeben, wesshalb ich bei möglichst genauer Einhaltung der mitgetheilten Versuchsbedingungen ein anderes Resultat erzielt habe als die genannten Forscher, ist mir nicht möglich. Vielleicht wird sich eine Aufklärung aus den noch ausstehenden ausführlichen Berichten über Richter's Untersuchungen ergeben.

¹ Ein kleiner Gehalt an Salicylsäure (C=60·9, H=4·3) könnte leicht den Kohlenstoffgehalt so weit herabdrücken.