

Über Darstellung von Phenoldithiocarbonsäuren

von

E. Lippmann und **F. Fleissner.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1888.)

Kolbe hat bekanntlich gezeigt, dass sich gasförmige Kohlensäure mit Phenolnatrium zu salicylsaurem und paraoxybenzoesaurem Natrium vereinigt. Schmitt¹ zeigte später, dass auch flüssige Kohlensäure sich mit derselben Natriumverbindung in Autoclaven auf 120—30° C. erhitzt, verbindet. Senhofer und Brunner² erhielten aus Dioxy- und Trioxybenzolen, wie Resorein, Orcin, Pyrogallol etc. durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat unter Druck die Ammonsalze der entsprechenden Oxy-carbonsäuren, während v. Kostanecki³ dieselbe Reaction durch Erhitzen mehrwerthiger Phenole mit Kaliumhydrocarbonat bei Atmosphärendruck bewerkstelligte. Endlich entstehen bei der Einwirkung von nascirender CO₂ (Chlorkohlenstoff und alkoholisches Kali) auf Phenol Oxybenzoesäuren.⁴

Es lag nun nahe, die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Kalium- oder Natriumderivate der Phenole zu untersuchen, ob hier nicht analog der CO₂ Anlagerung stattfindet. Der Versuch wurde bei Orthooxychinolin, ferner bei verschiedenen zwei- wie dreiwertigen Phenolen, wie Resorein, Hydrochinon, Orcin, Pyrogallol etc. mit günstigem Erfolg angestellt.

¹ Ber., 17. Bd., S. 624.

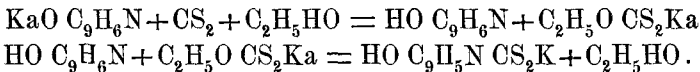
² Diese Ber., 18. Bd., S. 236.

³ Ber., 18. Bd., S. 3202.

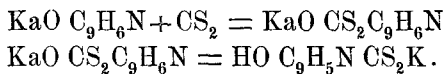
⁴ Tiemann, Reimer, Ber., 9. Bd., S. 1285.

Erhitzt man *o*-Oxychinolinkalium mit Schwefelkohlenstoff, der vorher durch Destillation über Bleioxyd gereinigt war, unter Druck, so findet auch bei 150° keine Einwirkung statt; auch bei Gegenwart von Wasser wird die Reaction nicht begünstigt, wohl aber durch Alkohol, wobei alsbald eine blutrothe Färbung eintritt und freies Oxychinolin regenerirt, welches durch Kaliumxanthogenat in das entsprechende Dithiocarbonat umgesetzt wird.

Der letztere Umstand und die Thatsache, dass dieselben Producte gebildet werden, wenn *o*-Oxychinolin mit Kaliumxanthogenat und Alkohol bei 100° erhitzt werden, lässt die Reaction nach folgenden Gleichungen vorsichgehen:



Dieser Vorgang gestattet noch eine zweite Deutung, wonach die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes analog der Kohlensäure auf Phenolnatrium in zwei Phasen stattfinden könnte; indessen ist diese Anschauung mit den experimentellen Thatsachen schwierig in Einklang zu bringen.



Da die Bildung des Kaliumxanthogenats als intermediäres Product hier vorausgesetzt wird, so wurde zu nachfolgenden Versuchen dieses direct angewendet.

Dithiooxychinolincarbonsäure.

80 g *o*-Oxychinolin wurden mit 90 g Kaliumxanthogenat in einem dickwandigen Filtrirkolben mit so viel absoluten Alkohol übergossen, dass ein Brei entstand. Nachdem der Kolben nach Art der Champagnerflaschen verkorkt war, wurde derselbe 24 Stunden im Wasserbade erhitzt. Sehr bald färbte sich der Kolbeninhalt roth, die Farbe nahm an Intensität stets zu, ebenso die Zähigkeit der Lösung bis das Ganze in der Kälte zu einem festen Kuchen erstarrte. Als man den kalten Kolben öffnete, wurde kein Druck wahrgenommen, man erwärmte die feste Masse im Wasserbade, filtrirte den Niederschlag, der schliesslich mit wenig Alkohol gewaschen, noch feucht in heisses Wasser gebracht und mit ver-

dünnter heisser HCl zersetzt wurde, so dass letztere vorwaltet. Nach einiger Zeit wird filtrirt, die neugebildete Thiosäure ist in verdünnter Salzsäure nicht löslich, während das Filtrat stets unverändertes Oxychinolin enthält, was wieder gewonnen wird. Zur weiteren Reinigung musste der Niederschlag durch Kochen mit Baryumcarbonat in das Baryumsalz überführt und letzteres durch HCl zersetzt werden. Die auf diese Weise erhaltene Säure zeigt fein krystallinisches Gefüge, braungelbe Farbe, löst sich in Alkalien mit rother Farbe, schmilzt unter Zersetzung bei 180° C. und ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff nur spurenweise löslich. Ihre wässerige Lösung ist Lakmus gegenüber indifferent, braun gefärbt, gibt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, mit Sublimat, Silbersalpeter, Kupfervitriol, entstehen zunächst rothbraune oder violette Färbungen, die in schwarze Niederschläge, welche die Schwefelverbindungen der entsprechenden Metalle vorstellen, übergehen. Sehr verdünnte Salpetersäure wirkt heftig ein und bildet rothbraune Ausscheidungen.

In starker Salzsäure ist diese Säure löslich und wird aus diesem Mittel durch Wasser gefällt, dieselbe zersetzt sich theilweise beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung unter H₂S-Entwicklung.

0.3025 g gaben nach Carius mit Salpetersäure auf 200° C. erhitzt, eingedampft etc. etc. mit Chlorbaryum gefällt 0.632 g BaSO₄.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₂ S ₂
S	28.69	28.96

Ammoniumsalz. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich in schönen Krystallen aus, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure längere Zeit sich überlässt.

Herr Hockauf, Demonstrator am mineralogischen Museum des Herrn Professor Schrauf, theilt uns hierüber Folgendes mit: „Mikroskopisch kleine Kryställchen innig mit einander verwachsen. Einzelne einfache basische Plättchen, deren Kanten domatische Abstumpfungen zeigen, sind tafelförmig, von rhombischem (fast quadratischem) Umrisse, mit Kantwinkeln von ungefähr 93—95°.

Sie sind rothbraun, doppelbrechend, zeigen Auslöschung fast parallel der Diagonale, genauer bei 35—38°. Ihr Dichroismus ist schwach, hellgelb und dunkel rothbraun.“

0·2046 *g* des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·3767 *g* CO₂ und 0·0773 *g* H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₆ NH ₄ NOS ₂
C	50·25	50·41
H	4·19	4·20

0·4212 *g* gaben mit Natronlauge gekocht 0·0327 *g* NH₃.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₆ NH ₄ OS ₂ N
NH ₃	7·18	6·69

Das Baryumsalz ist kirschroth, amorph und in Wasser schwer löslich, wesshalb das Salz nicht näher untersucht wurde.

Oxydation.

Man versetzt eine warme alkalische Lösung der Thiosäure mit Kaliumpermanganat, so lange, dass letztere Lösung entfärbt wird, erwärmt am Wasserbade, filtrirt den ausgeschiedenen Braunstein ab, dampft ein, nachdem man vorher mit Essigsäure angesäuert hat und fällt schliesslich mit Bleiessig. Man entbleit diesen Niederschlag mit H₂S, engt ein und erhält eine Säure, die durch Krystallisation gereinigt, gleichen Schmelzpunkt, 231° C., wie die gleichen Reactionen (Silbersalz, Eisenreaction) der Chinolinsäure zeigt.

0·186 *g* gaben 0·342 *g* CO₂ und 0·0544 *g* H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₃ (COOH) ₂ N
C	50·14	50·29
H	3·34	2·99

Die CS₂-Gruppe ist also in den Benzolkern und nicht in den Pyridinring eingetreten, denn sonst wäre bei der Oxydation eine Tricarbonsäure des Pyridins entstanden.

Überführung der Thiosäure in eine Oxychinolincarbonsäure.

Wird die alkalische Lösung dieser Säure mit einem in Wasser löslichen Kupfer- Blei- Quecksilbersalz gekocht, so bilden sich die entsprechenden Schwefelmetalle. Am besten gelingt ihre Entschwefelung, wenn man ein neutrales Salz mit Sublimat kocht. Vortheilhaft ist eine wässrige Lösung des Baryumsalzes so lange mit Sublimat zu kochen, bis im Filtrat Quecksilber nachzuweisen ist. Es scheidet sich hierbei ein rother, hauptsächlich aus Schwefelquecksilber bestehender Niederschlag aus, während aus dem Filtrat die schwefelfreie Säure in seiden-glänzenden Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 256° C. und zerfallen glatt hiebei in CO₂ und *o*-Oxychinolin. Sie sind in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem und krystallisiren aus ersterem mit 1 Molekül Krystallwasser, welches beim Trocknen auf 110° C. vollständig entweicht. In Alkohol ist die Säure schwieriger löslich als in Wasser und krystallisirt hieraus wasserfrei. Dagegen ist sie in Äther, Benzol, Chloroform nur spurenweise löslich. Ihre wässrige Lösung ist gelb gefärbt, gibt mit Fe₂Cl₆ eine intensiv rothbraune Färbung. Eisenvitriol erzeugt in verdünnter Lösung schwache Braunfärbung, in concentrirter entsteht ein krystallinisch-brauner Niederschlag (C₁₀H₆NO₃)₂Fe, das Eisenoxydulsalz der Säure. Nickelsulfat gibt in wässriger Lösung ein weisses Präcipitat, während Hg Cl₂ in concentrirter heisser wässriger Lösung eine eigelbe, schön krystallinische Fällung verursacht. Bleizucker sowie Bleiessig fallen weiss, amorph. Mit Silbernitrat entsteht ein weisses, bald krystallinisch werdendes Salz.

Diese Säure ist isomer mit allen bisher beschriebenen Oxychinolincarbonsäuren, auch mit der von uns jüngst¹ aus *o*-Oxychinolin mit CCl₄ erhaltenen Verbindung.

0·1813 g gaben 0·4224 g CO₂ und 0·0640 g H₂O.

0·3310 g gaben bei 20° C. und 758 mm Barometerstand 21·5 cm³ feuchtes Stickgas.

¹ Monatshefte 1887, Juni-Heft.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$
C	63·60	63·48
H	3·92	3·7
N	7·40	7·40

0·354 g gaben bei 110° C. getrocknet 0·0313 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$
H ₂ O	8·84	8·69

Chlorhydrat. Wird erhalten, wenn diese Oxychinolin-carbonsäure in heisse, mässig concentrirte Salzsäure eingetragen wird, so dass letztere im Ueberschusse sich befindet. Beim Erkalten fällt das salzsaure Salz in feinen, weissen Nadeln aus, welche abfiltrirt am besten auf einer Thonplatte getrocknet werden. Das auf diese Weise bereitete Salz enthält 2¹/₂ Moleküle Krystallwasser, die bei 100° vollständig entweichen. Wasser bewirkt vollständige Zersetzung in die beiden Componenten.

0·4339 g gaben bei 100° 0·0706 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	16·24	16·62

0·3234 g wasserfreie Substanz gaben 0·1990 g AgCl.

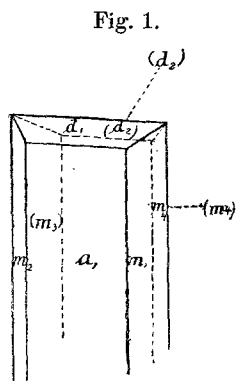
	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3HCl$
Cl	15·22	15·77

Lässt man eine verdünnte, freie Salzsäure enthaltende Lösung dieses Salzes über Schwefelsäure langsam verdunsten, so erhält man grössere, deutlich ausgeprägte Krystalle.

Herr Joseph Hockauf war so freundlich, die Messungen derselben vorzunehmen, und theilt uns hierüber Folgendes mit:

Krystalle säulenförmig, skeletartig entwickelt, von gelber Farbe. An denselben sind Pinakoid = *a*(100), Prismen = *m*(110) und Domenflächen *d*(101) vorhanden. Ein Krystall, 7 mm lang, 3 mm

breit, ziemlich gut ausgebildet, wurde zur krystallographischen Untersuchung genommen. Die Signalreflexe waren genügend deutlich. Der Krystall wurde rhombisch berechnet und das Axenverhältniss $a : b : c = 1 : 0.6535 : 0.4522$ gefunden. Die gemessenen und die nach obiger Annahme gerechneten Winkel sind in folgender Tabelle zusammengestellt:



	Messung:	Rechnung:
$a_1 m_2 =$	57° 4'	56° 50'
$m_2 m_3 =$	66 29	66 2
$m_3 a_2 =$	56 51	56 50
$a_2 m_1 =$	123 10	123 10
$m_1 a_1 =$	56 24	56 50
$a_1 d_1 =$	65 46	65 40
$d_1 d_2 =$	48 27	48 40
$m_1 d_2 =$	103 8	103 1½
$m_1 d_1 =$	76 47	76 58½
$m_2 d_1 =$	77 10	76 58½
$m_3 d_1 =$	103 3	103 1½

In natürlichen Platten parallel a sind die Hauptschwingungsrichtungen parallel den Kanten a/m und a/d , liegen also entsprechend dem Symbol a (100) für trimetrisches oder monosymmetrisches System. Die an dem vorhandenen Materiale möglichen Messungen lassen höchstens eine monosymmetrische Abweichung von wenigen Minuten (im Maximum ist $\gamma = 90^\circ 20'$) voraussetzen. Die Krystallplatte nach 100 ist schwach dichroitisch; Schwingungen parallel der Kante a/d sind nach Raddé's Farbenscala orange 4, t , parallel der Kante a/m gelb 9 t . Der Axenaustritt ist nicht zu beobachten. Die durchsichtigen Krystalle werden bei längerem Verweilen an der Luft trüb und undurchsichtig.

Kaliumsalz. Wird durch Neutralisation der Säure mit einer Kalilauge von bekanntem Titer erhalten; dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Man erhält es in Form von feinen, filzartigen, schwach gelb gefärbten Nadeln durch Fällung einer concentrirten wässerigen Lösung mit absolutem Alkohol und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist krystallwasserfrei.

0·2305 *g* gaben, mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht,
0·0893 *g* K_2SO_4 .

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_3\text{Ka}$
Ka . . . 17·36	17·18

Bariumsalz. Dasselbe wurde durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat erhalten; es ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt in feinen Formen, die bei 130—40° C. ihr Krystallwasser verlieren.

0·3067 *g* der getrockneten Substanz gaben mit verdünnter Schwefelsäure gefällt 0·1378 *g* Baryumsulfat.

Gefunden	$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3)_2\text{Ba}$
Ba 26·41	26·71

Silbersalz. Dasselbe wird in der Kälte amorph gefällt, wenn eine Lösung des neutralen Ammonsalzes oder der freien Säure mit Silbernitrat versetzt wird. Es nimmt beim Erhitzen unter Wasser krystallinisches Gefüge an.

0·332 *g* bei 130° C. getrockneter Substanz gaben geglüht 0·1210 *g* metallisches Silber.

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{AgNO}_3$
Ag 36·31	36·48

Quecksilberverbindung. Dieselbe wurde durch Fällung einer wässerigen heissen Lösung der Säure durch Sublimat als gelbe krystallinische in Wasser fast unlösliche Substanz erhalten.

0·4336 *g* gaben mit Ätzkalk geglüht 0·2035 *g* metallisches Quecksilber und 0·1453 *g* Ag Cl.

Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3)_2\text{Hg} + \text{HgCl}_2$
Hg 46·93	47·22
Cl 8·29	8·38

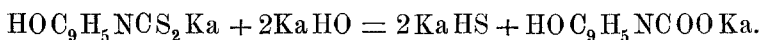
Chloroplatinat. Dasselbe ist gelb feinkrystallinisch, nur in stark salzsaurer Lösung haltbar, durch H_2O wird es zersetzt.

0·393 g verloren bei 110° C. 0·0336 g H₂O.

0·3601 g wasserfreier Substanz gaben gegläht 0·0881 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₇ NO ₃) ₂ PtCl ₆ H ₂ + 4H ₂ O
H ₂ O	8·53	8·4
	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₇ NO ₃) ₂ PtCl ₆ H ₂
Pt	24·47	24·68

Wie oben beschrieben, wurde die Entschwefelung durch Kochen der Dithiosäure, respective ihrer Salze mit Hg Cl₂ bewirkt. Wie weitere Versuche zeigten, kann auf weniger umständlichem Wege durch Einengen der Oxychinolindithiocarbonsäure mit einer concentrischen Kalilauge, die die vierfache Gewichtsmenge Kalihydrat im Verhältniss zur Thiosäure enthält, die Entschwefelung bewirkt werden. Man stellt die Nickelschale, in welcher sich die Lauge befindet, auf ein Sandbad, trägt die Säure ein, wobei sich die erstere roth färbt, und erhitzt bis die Farbe der Lösung in Braun umschlägt und eine herausgenommene Probe, angesäuert, Ströme von H₂S entwickelt. Diese Operation dauert nur kurze Zeit, da nur wenig H₂O verdampfen darf. Man giesst den erkalteten Schaleninhalt in H₂O, säuert mit Essigsäure an und lässt erkalten, wo dann die entstandene Oxychinolincarbonsäure in schönen Nadeln auskrystallisirt. War die angewendete Thiosäure rein, so ist die Ausbeute an Oxychinolincarbonsäure befriedigend. Schmelzpunkt 256° C.



Tetrahydrooxychinolincarbonsäure. Dieselbe bildet sich, wenn die vorher beschriebene Säure längere Zeit mit Zinn und HCl digerirt wird, bis das Zinndoppelsalz sich beim Einengen krystallinisch ausscheidet; dasselbe wird abfiltrirt, in Wasser gelöst, mit H₂S entzinnt. Das Filtrat des Schwefelzinns lässt beim Eindampfen das Chlorhydrat in schönen kleinen Nadeln fallen, welche in wenig Wasser gelöst, mit Ammon zersetzt und schliesslich mit Essigsäure angesäuert wurden. Man erhält dann die Tetrahydrosäure als weisses krystallinisches Pulver, welches in

Wasser schwer löslich ist und dasselbe nach einiger Zeit violett färbt. Die Säure reducirt wie ähnliche Hydrosäuren Silber-Quecksilberlösungen und schmilzt unter Zersetzung bei 222° C., gibt mit Eisenvitriol eine intensiv rothe Färbung. Das Sulfat krystallisirt ebenfalls in kleinen, in H₂O leicht löslichen Nadeln.

0·1701 g gaben 0·3858 g CO₂ und 0·0883 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ NO ₃
C	61·87	62·17
H	5·76	5·69

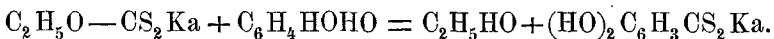
Chlorhydrat. Leicht in Wasser lösliche wasserfreie Nadeln.

0·3041 g gaben 0·1884 g Ag Cl.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ NO ₃ HCl
Cl	15·29	15·47

Dithioresorcincarbonsäure.

Erhitzt man einen Brei von xanthogensauren Kalium mit Alkohol und der äquivalenten Menge Resorcin im verschlossenen Filtrirkolben auf 100° C., so vollzieht sich die Reaction, und der Kolbeninhalt wird intensiv blutroth gefärbt. Derselbe besteht aus einem Kuchen, der in viel Wasser gelöst wird. Man setzt HCl hinzu, wo dann sich eine hellgelbe krystallinische Säure ausscheidet, dieselbe ist die oben erwähnte Dithiocarbonsäure



Dieselbe wird durch Waschen mit kaltem Wasser von Resorcin vollkommen getrennt. Im Filtrat kann das Resorcin, durch Äther ausgeschüttelt, wieder gewonnen werden. Zur Reinigung wird, zunächst durch Kochen, das in heissem Wasser leicht lösliche Baryumsalz dargestellt und dieses durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Man erhält dann hellgelbe Nadeln, die bei 131° C. schmelzen, sich in kochendem Wasser unter theilweiser Zersetzung, Entwicklung von H₂S, lösen. Auch in Alkoholäther löst sich diese Säure leicht auf; dagegen wird sie von kochendem Toluol schwierig gelöst und kann aus diesem Mittel umkrystallisirt werden. Die

mit einer solchen gereinigten Substanz ausgeführte Schwefelbestimmung, Elementaranalyse, lässt keinen Zweifel aufkommen, dass hier eine Dithioresorcincarbonsäure vorliegt.

Resorcylsäure.

Die oben beschriebene Thiosäure gibt ihren Schwefel schwieriger an Metallsalze ab, als die Dithiooxychinolincarbonsäure. Mit Sublimat erhält man das rothbraune unveränderte Quecksilbersalz, Kupfervitriol, essigsäures Blei fallen allerdings schwarze, selbst in verdünnter Salzsäure unlösliche Niederschläge, die sich als die entsprechenden Salze der Thiosäure entpuppten. Durch Digeriren mit Schwefelammonium konnten diese Niederschläge unter Bildung von Schwefelblei und Schwefelkupfer zersetzt werden, das Filtrat enthielt das Ammonsalz der betreffenden unveränderten Thiosäure.

Dagegen konnte durch Erhitzen mit einer sehr concentrirten Kalilauge die Entschwefelung leicht durchgeführt werden. 20 g roher Dithiosäure wurden in eine concentrirte Lösung von 80 g Ätzkali in Wasser eingetragen und die blutrothe Lösung in einer Nickelschale am Sandbad etwas eingeengt. Nach wenigen Minuten schlug die Farbe der Lösung in Braun über, dann wurde der Brenner entfernt, die kalte Lösung in viel Wasser gegossen, mit SO_4H_2 angesäuert, wobei viel H_2S entwich und schliesslich mit Äther dreimal ausgeschüttelt.

Man erhielt nach dem Abdestilliren des Äthers, Entfärben der Lösung mit Zinnchlorür, Entzinnen der Lösung mittelst H_2S , Eindampfen und schliesslich Umkrystallisiren 9.5 g wasserfreie Substanz, das ist 55% der theoretischen Ausbeute. Dieselbe schmilzt im zugeschmolzenen Rohr bei 216° C., im offenen Rohr ist der Beginn der Zersetzung bei 200° C. Die Säure ist in kaltem Wasser weniger löslich als in heissem, kann daher, was auch geschah, aus letzterem umkrystallisirt werden.

I. 0.3257 g Säure verloren bei 110° C. getrocknet 0.0476 g H_2O .

II. 0.4405 g verloren bei 112° C. 0.0647 g H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
I.	14.61	14.91
II.	14.68	—

Mit Eisenchlorid enthält man in verdünnter Lösung eine Rothfärbung mit violetten Stich, die durch Zusatz von Soda verschwindet. Wahrscheinlich liegt hier ein Gemenge zweier isomerer Dioxybenzoesäuren vor, deren Trennung bisher noch nicht gelungen.

0·2250 g gaben 0·4503 g CO₂ und 0·0825 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₆ O ₄
C	54·57	54·54
H	4·07	3·89

Versuche, welche zur Darstellung der analogen Thiosäuren des Pyrogallos, Hydrochinons, Orcins etc. führen sollen und die Entschwefelung dieser Säuren, Darstellung der betreffenden Phenoloxycarbonsäuren bezwecken, werden vorbehalten und sollen den Gegenstand einer nächsten Mittheilung bilden.