

Notiz über das Verhalten von phenylsalicylsaurem Calcium bei der trockenen Destillation

von

Dr. **Berthold Jeteles.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Jänner 1896.)

Nachdem bereits von mehreren Seiten (Goldschmiedt und Herzig,¹ H. Mayer,² W. Heinisch,³ H. Arnstein,⁴ E. Hübner⁵) im hiesigen Laboratorium Destillationen von Kalksalzen aromatischer Äthersäuren, doch nur solcher mit Methyl- und Äthylgruppen, vorgenommen worden waren, die alle — mit Ausnahme des von Mayer destillirten dimethyl- α -resorcylsauren Calciums — zur Bildung von Äthersäureestern führten, hatte es ein gewisses Interesse, das Kalksalz einer phenylirten Äthersäure der gleichen Behandlung zu unterwerfen. Es wurde hiezuhin Phenylsalicylsäure gewählt. In Anbetracht der nahen Verwandtschaft zwischen Salicylsäure und ihren Derivaten einerseits und Xanthon andererseits war es jedoch von vornherein ziemlich wahrscheinlich, dass statt des erwarteten phenylsalicylsauren Phenyläthers Xanthon entstünde, ein Fall, der thatsächlich eintrat. Daneben wurde die Anwesenheit von Phenol und Phenyläther constatirt. Es steht jedoch nichts im Wege, eine intermediäre Bildung von phenyl-

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 126.

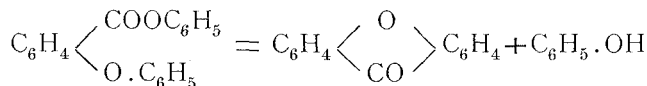
² Ebenda, 8, 435.

³ Ebenda, 14, 455 und 15, 235.

⁴ Ebenda, 15, 295.

⁵ Ebenda, 15, 608.

salicylsaurem Phenyläther anzunehmen, dessen Zerfall Xanthon und Phenol als Endproducte auftreten liess, nach etwa folgendem Schema:



Es wurden 17 g der fein gepulverten trockenen Substanz, dargestellt nach Graebe's Angaben¹ aus Salol und Natrium und ins Kalksalz überführt, aus einer ter-Mer-Retorte im Wasserstoffstrome destillirt. Es ging ein braun gefärbtes Öl über, in welchem braune Krystalle suspendirt waren. Der Wasserstoffstrom wurde so regulirt, dass sich nur sehr wenig Dampf bildete, der vollständig im vorgelegten Kühler condensirt wurde. Die Ausbeute an Rohdestillat, das fast vollständig wasserfrei war, betrug 9 g. Um die sauren von den neutralen Bestandtheilen zu trennen, wurde mit Natronlauge und hierauf mit Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung war roth gefärbt und fluorescirte grün. Nach dem Abdestilliren des Äthers blieb ein röthliches Öl zurück, aus dem sich bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich geringe Menge von Krystallen ausschied, die den Schmelzpunkt 168·5—170° zeigten. In einer Kältemischung erstarrte das Ganze zu einem festen Kuchen. In kaltem Äther löste sich das Öl mit Leichtigkeit, während die Krystalle grösstentheils zurückblieben. Nach dem Abfiltriren und theilweisen Verdunsten des Äthers wurde noch eine zweite kleine Fraction von Krystallen, mit demselben Schmelzpunkt, erhalten. Beide Fractionen wurden gemeinsam aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es schossen lange Nadeln an, die bei 172—173° sich verflüssigten, also den für Xanthon beobachteten Schmelzpunkt hatten. Eine geringe Spur der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, zeigte im auffallenden Licht intensiv blaue Farbe, im durchfallenden Licht erschien die Lösung gelb.

Zur Analyse wurden 0·2314 g Substanz verwendet. Sie ergaben 0·0857 g Wasser und 0·6747 g Kohlensäure.

¹ Berliner Berichte, 21, 501.

In 100 Theilen:

| Gefunden | Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \langle \text{CO} \\ \text{O} \rangle \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ |
|------------------|--|
| C. 79·52 | 79·59 |
| H 4·11 | 4·08 |

Das röthlich gefärbte Öl, das im Filtrate nach vollständigem Abdunsten des Äthers erhalten wurde (6 g), wurde fractionirt destillirt. Der grösste Theil ging constant bei 248—251° über und bildete ein dünnflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl. Es wurde der Analyse unterworfen.

0·2801 g gaben 0·1471 g Wasser und 0·8671 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

| Gefunden | Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ |
|------------------|--|
| C. 84·42 | 84·70 |
| H 5·83 | 5·88 |

Der im Fractionirkölbchen zurückgebliebene harzige Rückstand wurde mit Wasserdampf übertrieben. Im Destillat wurden neben einem gelblichen Öl lange Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 172—173° hatten und die Xanthonreaction (blaue Fluorescenz mit concentrirter Schwefelsäure) zeigten.

Von neutralen Substanzen sind demnach Xanthon und Phenyläther als Endproducte der trockenen Destillation von phenyl-salicylsaurem Calcium erhalten worden.

Derjenige Theil des Rohdestillates, der in Natronlauge übergegangen war, erwies sich in allen seinen Eigenschaften als Phenol. Die Lösung wurde angesäuert und mit Äther erschöpft. Nach dem Abdunsten desselben wurde der geringe Rückstand (etwa $\frac{1}{2}$ g) aus einem kleinen Fractionirkölbchen destillirt. Bei 175—180° gingen weisse Tropfen über, die strahlig-krystallinisch erstarrten und den Schmelzpunkt 42° zeigten. Mit Eisenchlorid wurde die charakteristische Blaufärbung erhalten. Bromwasser fällt aus der wässerigen Lösung einen weissen, käsigen Niederschlag von Tribromphenol aus.