

Über das vermeintliche Phenylhydrazon der Salicylsäure

von

Hans Meyer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Oktober 1907.)

In einer Studie »Über Acidimetrie der Oxyaldehyde« habe ich vor längerer Zeit¹ mitgeteilt, daß der Orthooxybenzaldehyd zirka 75% des für eine einbasische Säure erforderlichen Quantums Alkali zu binden vermag, wenn er in wässrig-alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein als Indikator titriert wird.

Um den Einfluß kennen zu lernen, den andere Substituenten auf die Acidität des Hydroxyls ausüben, habe ich später eine Anzahl orthosubstituierter Phenole in dieser Richtung geprüft.

Die Resultate dieser Untersuchung sollen bei anderer Gelegenheit näher diskutiert werden; hier mag nur eine Versuchsreihe angeführt werden, die in Beziehung zu der im Titel genannten Substanz steht.

In der Salicylsäure selbst ist bekanntlich das Phenolhydroxyl kaum merklich sauer. Schon im Jahre 1884 hat Pellizzari² konstatiert, daß diese Säure nur ein Molekül Ammoniak bei über 0° zu fixieren vermag, während die Metaoxybenzoesäure nahezu und die Paraoxybenzoesäure quantitativ zwei Moleküle Ammoniak binden.

Diese Resultate, denen ähnliche Befunde von Raikow³ angereicht werden können, hat vor wenigen Tagen Hantzsch⁴

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 832 (1903).

² Gazzetta, 14, 262 (1884).

³ Ch. Ztg., 27, 781 (1903).

⁴ Berl. Ber., 40, 3801 (1907).

bestätigt und ergänzt. Jacobson schlägt¹ für derartige Substanzen mit maskierten Phenoleigenschaften den treffenden Namen »Kryptophenole« vor.

Die auf den ersten Blick befremdliche Erscheinung, daß das »Karboxyl« statt negativierend vielmehr entgegengesetzt wirkt, ist nun aber vollständig verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß nicht das freie Karboxyl COOH, sondern die im besten Falle neutrale, wahrscheinlich aber sogar positivierende Gruppe COOMe hier in Frage kommt. Treten an Stelle des Alkalis weniger positive Reste, so wird das Phenolhydroxyl wieder saurer und dies ist noch mehr der Fall, wenn auch der Sauerstoff des Karboxylhydroxyls mitsubstituiert wird.

Nachfolgende Versuche werden das Gesagte illustrieren.

I. Salicylsäuremethylester zeigte sich, wie das schon verschiedentlich konstatiert worden ist, nahezu neutral.

II. Salicylsäurephenylester (Salol) verbraucht bei der Titration mit wässriger Lauge in methylalkoholischer Lösung bis zur deutlichen Rosafärbung des zugesetzten Phenolphthaleins 30% der für ein Äquivalent berechneten Kalimenge.

III. Salicylsäurealphanaphtylester (Alphol) neutralisiert nahezu 40% Kali.

IV. Salophen ebenso behandelt zirka 30% Kali.

V. Saligenin neutralisiert gegen 20% Kali.

VI. Salicylaldehyd, wie schon mitgeteilt, zirka 75%.

VII. Salicylsäureamid neutralisiert über 90% Kali.

VIII. Noch mehr bindet Salicylsäureanilid: gegen 95% Kali.

IX. Fast ein ganzes Äquivalent verbraucht das Salicylsäurephenylhydrazid zu seiner Neutralisation.

Die zuletzt genannte Substanz ist zuerst von Cohn² durch Zusammenschmelzen von Salol mit Phenylhydrazin erhalten worden. Er charakterisiert sie aber nur ganz flüchtig: »Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkristallisierten Verbindung liegt bei 131°. Breite Blätter, in Wasser sehr schwer löslich, in Säuren kaum. Sie reduzieren Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

¹ Siehe Auwers, Berl. Ber. 39, 3167 (1906).

² Journal für prakt. Chemie, (2) 61, 548 (1900).

Ich habe diese Substanz vor mehreren Jahren, erst nach dem Verfahren von Cohn, dann, weil die Ausbeuten nicht befriedigend waren, mit besserem Erfolge durch Erhitzen von Gaultheriaöl mit Phenylhydrazin und salzsaurem Phenylhydrazin auf zirka 130° dargestellt. Der Schmelzpunkt wurde bei 130 bis 131° gefunden. Die Substanz ließ sich aus viel kochendem Wasser umkristallisieren, war in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ließ sich in alkoholischer Solution, wie schon erwähnt, nahezu glatt tritrieren und war in verdünnten Säuren unlöslich.

Dagegen wurde sie beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure fast farblos gelöst und zeigte mit Kaliumbichromat oder Eisenchlorid in besonders schöner Weise die Bülow'sche Reaktion der Säurehydrazide.

Dementsprechend gab sie, nach Strache mit Fehling'scher Lösung gekocht, reichliche Mengen Stickstoff.

Beiläufig sei erwähnt, daß weder Salicylsäure noch die andern in dieser Mitteilung erwähnten Derivate derselben sich in konzentrierter Schwefelsäure mit Eisenchlorid färben, nur das Alphenol gibt bei dieser Behandlungsweise eine schöne, smaragdgrüne Farbenreaktion.

Schrötter und Flooh¹ glauben nun durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Salicylsäuremethylester bei Gegenwart von Piperidin das Hydrazon der Salicylsäure dargestellt zu haben. Es kann aber gar keinem Zweifel unterliegen, daß sie den oben beschriebenen Körper, das Phenylhydrazid der Salicylsäure, in Händen hatten.

Sie kamen zu ihrer irrigen Meinung dadurch, daß sie annahmen, ein Phenol könne Carbonate nicht zersetzen.

Diese chemische Fabel, die, wie ihr Gegenstück, daß Säuren aus ihrer alkalischen Lösung nicht durch Kohlensäure gefällt werden können, vielfach in der Literatur spukt, ist aber doch wohl schon genügend, unter anderm ausführlich von Raikow,² abgetan worden.

Da Schrötter und Flooh auch die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Salicylsäureester studieren zu wollen

¹ Monatshefte für Chemie, 28, 1099 (1907).

² A. a. O.

scheinen, wird ihnen vielleicht folgender Literaturhinweis von Interesse sein.

Jeanrenaud¹ hat vor langer Zeit bei dieser Reaktion Salicylhydroxamsäure erhalten. Da ich bei wiederholtem Nacharbeiten seiner wenig ausführlichen Angaben stets nur Salicylsäure erhalten konnte, habe ich in der ersten Auflage meiner »Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen« Jeanrenaud's Angaben als der Überprüfung bedürftig hingestellt. Herr B. Tingle, der meine Anleitung ins Englische übersetzt hat, wurde dadurch angeregt, diese Reaktion nochmals zu studieren und hat die sehr genau einzuhaltenden Bedingungen ermittelt, unter denen allein die Bildung der Salicylhydroxamsäure stattfindet.²

Andeutungen dafür, daß ein Oxim der Salicylsäure sich bilde, konnten niemals gefunden werden.

¹ Berl. Ber., 22, 1273 (1889).

² Amer. chem. Journ., 24, 52, 56 (1900).