

Über den Einfluß der Art und der Stellung der Substituenten auf die Festigkeit der Bindung der Carboxylgruppe in den substituierten Benzoensäuren

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1912.)

Gelegentlich der Darstellung der Nitro- β -resorcyssäure machte ich die Wahrnehmung, daß die Mononitro- β -resorcyssäure beim Kochen mit Wasser vollständig unzersetzt bleibt, während die β -Resorcyssäure und in erhöhtem Maße die Dinotro- β -resorcyssäure dabei Kohlendioxyd abspalten.

Durch diese Beobachtung veranlaßt, stellte ich mir nun die Aufgabe, den Einfluß verschiedener Substituenten in verschiedener Stellung sowohl gegeneinander als auch gegen die Carboxylgruppe auf die Beständigkeit der letzteren durch quantitative Bestimmung der Menge des in einer bestimmten Zeit beim Kochen mit Wasser abgespaltenen Kohlendioxyds festzustellen.

Einfache Fälle dieser Art sind bereits von Cazeneuve,¹ allerdings auf einem etwas anderen Wege, studiert worden.

Da über die Arbeit Cazeneuve's sowohl im Handbuch der organischen Chemie von Beilstein als auch im chemischen Zentralblatt nur sehr kurz berichtet wird, will ich hier nochmals

¹ Bulletin de la société chimique, [3], 15, p. 73.

die wichtigsten Ergebnisse seiner Untersuchungen anführen, was um so notwendiger erscheint, als einzelne seiner Angaben mit meinen Beobachtungen im Widerspruch stehen.

Cazeneuve stellte seine Versuche in der Weise an, daß er einige Gramme der betreffenden Säure mit Anilin im geschlossenen Rohre erhitzte und aus dem sich beim Öffnen des Rohres zeigenden Druck auf die Abspaltung von Kohlendioxyd schloß.

Aus der Temperatur, die zur Abspaltung des Carboxyls nötig war, schloß er auf die größere oder geringere Beständigkeit der Carboxylgruppe.

Aus den Ergebnissen der Versuche mit Salicylsäure, Protocatechusäure und Gallussäure folgerte er, daß die Unbeständigkeit der Carboxylgruppe mit der Zahl der Hydroxylgruppen zunimmt, ferner zog er aus dem verschiedenen Verhalten der drei Oxybenzoesäuren sowie der Gallussäure und Pyrogallolcarbonsäure den Schluß, daß die relative Stellung der Hydroxylgruppen zum Carboxyl auf dessen Beständigkeit von Einfluß sei, und zwar zeigte sich, daß das Hydroxyl in Orthostellung am meisten, in Metastellung am wenigsten auflockert. Wird das Hydroxyl methyliert, so verschwindet sein Einfluß auf die Beständigkeit der Carboxylgruppe (Anissäure, Vanillinsäure, Guajakolcarbonsäure), ebenso wird durch Esterifikation der Carboxylgruppe das Molekül stabil. Auch Acetylierung der Hydroxylgruppen soll die Beständigkeit erhöhen (untersucht wurden Triacetyldibromgallussäure und Triacetylpyrogallolcarbonsäure).

Ferner stellte er fest, daß Amine die Zersetzlichkeit erhöhen, Alkalien dieselbe verringern, indem selbst längeres Kochen mit Alkalien nicht zur Bildung von Carbonat führt.

Außer Hydroxylsubstitutionsprodukten untersuchte er auch einige Bromsubstitutionsprodukte; er zeigte dabei zunächst, daß ohne gleichzeitige Gegenwart von Hydroxyl keine Verringerung der Stabilität eintritt (Tribrombenzoesäure spaltet bei 250° in 2 Stunden kein Kohlendioxyd ab), daß aber durch Eintritt von Brom in Oxybenzoesäuren die Stabilität des Carboxyls verringert wird.

Als einzige Ausnahme führt er an, daß Monobrompyrogallolcarbonsäure beständiger sei als Pyrogallolcarbonsäure. Diese Beobachtung, die von Sisley her stammt, ist nach meinen Versuchen unrichtig, denn beim Kochen mit Wasser ist letztere Säure beständiger als erstere und da das Verhalten gegen Wasser und Anilin sonst immer parallel geht, so ist nicht anzunehmen, daß hier eine Ausnahme vorliegt. Allerdings ist eine genaue Kontrolle der Angaben Cazeneuve's schwer möglich, da er zwar die Strukturformel, aber weder Darstellung noch sonstige Eigenschaften der Brompyrogallolcarbonsäure angibt; jedenfalls trifft aber seine Behauptung für die Verbindung der angegebenen Struktur nicht zu, da ich für meine durch Bromieren der Pyrogallolcarbonsäure in Eisessig erhaltene Säure¹ dieselbe Struktur nachweisen konnte.

Auch sonst finden sich einige unklare Angaben in Cazeneuve's Abhandlung. So ist von einer »acide dibrompyrokatechique« die Rede, die nach dem folgenden nur die Dibromprotokatechusäure sein kann, es ist aber über Darstellung und Eigenschaften dieser bisher unbekanntten Säure nichts gesagt. Von der Dibrombenzkatechincarbonsäure kann nicht die Rede sein, da diese nach meinen Versuchen selbst bei längerem Kochen mit Wasser völlig beständig ist. Noch unklarer ist, was mit der »acide gallique bromé ortho« und »acide gallique bromé meta« gemeint ist, da eine Metastellung des Broms zur Carboxylgruppe bei der Struktur der Gallussäure ausgeschlossen ist. Von den weiteren Resultaten Cazeneuve's seien noch erwähnt, daß Methylgruppen, die in den Benzolkern eintreten, die Beständigkeit verringern und daß auch bei Dicarbonsäuren und Naphtalinderivaten das Hydroxyl in Orthostellung die Abspaltung der Carboxylgruppe erleichtert. Bemerkenswert ist endlich, daß die Carboxylgruppe in einer Seitenkette sich ebenso verhält wie die im Kern stehende, während die Hydroxylgruppen, die in Seitenketten enthalten sind, keinen Einfluß ausüben.

¹ Monatshefte für Chemie, 32, p. 773. In Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen war eine Monobrompyrogallolcarbonsäure bisher überhaupt nicht verzeichnet.

Das Gesamtergebnis der Untersuchungen Cazeneuve's war demnach die Feststellung, daß die Hydroxylgruppe je nach ihrer Stellung zur Carboxylgruppe verschieden starken Einfluß auf die Beständigkeit der letzteren ausübt und daß durch Einführung von Halogen (Brom) in Oxybenzoesäuren die Haftfestigkeit des Carboxyls verringert wird.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, erstens die Größe des Einflusses verschiedener Substituenten in gleicher Stellung und zweitens die Wirkung, die mehrere Substituenten gleichzeitig ausüben, festzustellen.

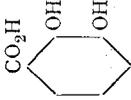
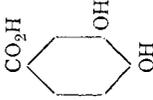
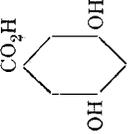
Es wurden hierbei außer der Hydroxylgruppe und Brom auch noch die Nitro- und die Amidogruppe in bezug auf ihre Wirkung untersucht.

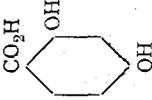
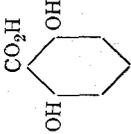
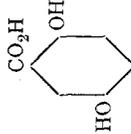
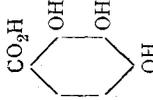
Meine Untersuchungsmethode wich insofern von der Cazeneuve's ab, als ich nicht die Temperatur, bei der Abspaltung erfolgt, als Maßstab benutzte, sondern die Menge des Kohlendioxyds feststellte, die von den verschiedenen Substanzen bei gleicher Temperatur abgespalten werden. Wo es anging, wurde die Kohlendioxydabspaltung durch Kochen mit Wasser bewirkt und nur dort, wo eine Zersetzung hierbei nicht stattfand, mit Anilin gekocht; die Versuchsanordnung war dabei stets dieselbe; es wurde immer die gleiche Menge Lösungsmittel (50 cm^3) und fast dieselbe Menge Säure genommen, um vergleichbare Zahlen zu erhalten. Bevor ich auf die Besprechung der Resultate eingehe, will ich in einer Tabelle die experimentellen Ergebnisse kurz mitteilen.

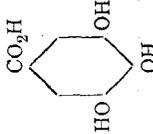
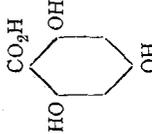
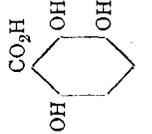
Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbstündigem Kochen mit 50 <i>cm</i> ³ H ₂ O ¹ zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 <i>cm</i> ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 <i>cm</i> ³ Anilin ² zersetzt wurden
Salicylsäure	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1·1931 g	0·1174 g	—	—	30·82
Metaoxybenzoesäure	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1·1783	—	—	—	—
Paraoxybenzoesäure	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1·3655	0·0630	—	—	14·46

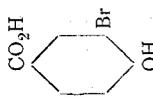
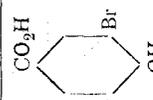
1 Wo keine Angaben gemacht sind, liegen keine Versuche vor.

2 Versuche mit Anilin wurden nur dort gemacht, wo Kochen mit Wasser keine Kohlendioxydabspaltung bewirkte.

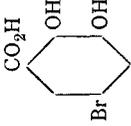
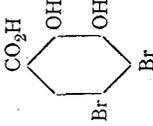
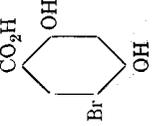
Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbständigem Kochen mit 50 cm ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm ³ Anilin zersetzt wurden
Brenzkatechin- <i>o</i> -carbonsäure	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \cdot 0443 \text{ g} \\ 0 \cdot 6313 \text{ g} \end{array} \right.$	0.1606 g	—	—	89.05
Protokatechusäure	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 	1.2166	0.2202 g	—	—	63.35
α -Resorcyllsäure	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 	1.1990	—	—	—	—

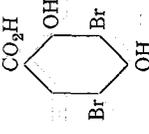
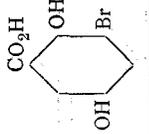
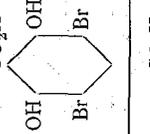
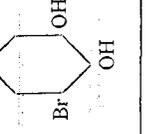
β -Resorcylsäure		0·8382	0·1176	—	49·11	—
γ -Resorcylsäure		0·6189	0·0637	—	36·03	—
Gentisinsäure		1·2053	0·1136	—	—	33·01
Pyrogallolcarbonsäure		{ 0·7834 0·6880	0·0370 0·0735	18·6	— 42·24	— —

Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbständigem Kochen mit 50 <i>cm</i> ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 <i>cm</i> ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 <i>cm</i> ³ Anilin zersetzt wurden
Gallussäure		0·9521 g	0·2324 g	—	—	94·31
Phloroglucin-carbonsäure		1·1870	0·2722	98	—	—
Oxyhydrochinon-carbonsäure		0·6743	0·0665	38·10	—	—

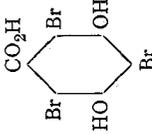
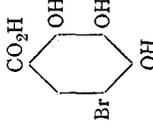
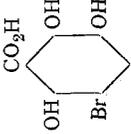
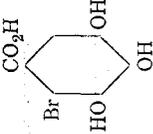
Brom- <i>m</i> -oxybenzoesäure		1·2650	0·0035	—	—	1·36
Brom- <i>p</i> -oxybenzoesäure		1·2603	0·1390	—	—	54·21
Dibrom- <i>p</i> -oxybenzoesäure		1·2215	0·1744	—	—	96

¹ Gibt bei der Kalischmelze Protocatechusäure; A. Coppadoro, *Gazzetta chimica italiana* 32, II, 332, schreibt seiner Säure, die den gleichen Schmelzpunkt (224°) wie meine hatte, eine andere Konstitution zu. Merck, D. R. P. 71260 (Frdl., III, 848), der die Säure auf dem gleichen Wege erhielt, gibt leider keinen Schmelzpunkt an, doch ist sie jedenfalls mit der Coppadoro's identisch, da bei der Kalischmelze Protocatechusäure entsteht, wie auch aus der von mir nach Coppadoro's Angabe dargestellten Säure vom Schmelzpunkt 224°. Dementsprechend ist auch die Angabe in Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, III. Aufl., p. 616, richtig zu stellen, beziehungsweise die sub 6 angegebene Bromoxybenzoesäure zu streichen.

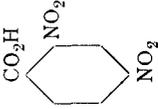
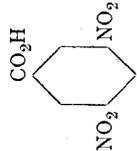
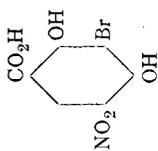
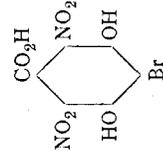
Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbstündigem Kochen mit 50 cm ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstäündigem Kochen mit 50 cm ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstäündigem Kochen mit 50 cm ³ Anilin zersetzt wurden
Monobrombrenzkatechin- <i>o</i> -carbonsäure		0.9623 g	0.0031 g	—	1.69	—
Dibrombrenzkatechin- <i>o</i> -carbonsäure		0.7055	0.0000	—	—	—
Monobrom- β -resorecylsäure		{ 0.7483 1.0769	0.0278 0.0194	— 9.54	19.67 —	— —

Dibrom- β -resorcylnsäure		0.7202	0.0860	—	84.69	—
Monobromgentisinsäure		1.2050	0.1780	—	78.23	—
Dibrom- γ -resorcylnsäure		0.7408	0.0041	—	4	—
Monobromprotocatechusäure		1.0254	0.0000	—	—	—

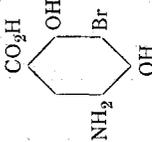
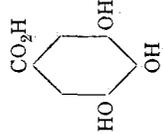
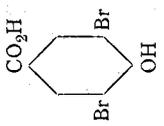
Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbständigem Kochen mit 50 cm ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm ³ Anilin zersetzt wurden
Tribromprotocatechusäure		0·6600 g	0·0180	—	24·27	—
Monobrom- α -resorcylsäure		$\left\{ \begin{array}{l} 0\cdot4105 \\ 1\cdot1064 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0\cdot0000 \\ 0\cdot000 \end{array} \right.$	—	—	—
Dibrom- α -resorcylsäure		0·8596	0·0000	—	—	—

<p>Tribrom-α-resorcylsäure</p>		<p>0·6778</p>	<p>0·0000</p>	<p>—</p>	<p>—</p>	<p>—</p>
<p>Brompyrogallolcarbonsäure</p>		<p>{ 0·6551 1·1287</p>	<p>0·0655 0·0560</p>	<p>— 28·08</p>	<p>56·58 —</p>	<p>— —</p>
<p>Bromoxyhydrochinoncarbon- säure</p>		<p>0·5205</p>	<p>0·0619</p>	<p>67·29</p>	<p>—</p>	<p>—</p>
<p>Monobromgallussäure</p>		<p>0·8190</p>	<p>0·0272</p>	<p>18·80</p>	<p>—</p>	<p>—</p>

Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbständigem Kochen mit 50 cm ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 cm ³ Anilin zersetzt wurden
Dibromgallussäure		1·0087 g	0·0390 g	30·42	—	—
Nitro-β-resorcylsäure		1·0978	0·000	—	—	—
Dinitro-β-resorcylsäure		{ 0·6969 { 1·1884	0·0670 0·0738	— 34·44	53·31 —	— —

Dinitrobenzoesäure		1·1447 g	0·0146 g	—	—	6·14
Dinitrobenzoesäure		1·1510	0·0028	—	—	1·17
Bromnitro-β-resorcylsäure		$\left\{ \begin{array}{l} 1·0669 \\ 0·7071 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0·0026 \\ 0·0065 \end{array} \right.$	1·52	—	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \end{array} \right.$ 5·81
Bromdinitro-α-resorcylsäure		0·9098	0·0248	—	—	—

Name der Säure	Konstitution	Menge der Säure, die verwendet wurde	Gewicht des abgespaltenen Kohlendioxyds	Prozent Säure, die bei halbstündigem Kochen mit 50 <i>cm</i> ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 <i>cm</i> ³ H ₂ O zersetzt wurden	Prozent Säure, die bei einstündigem Kochen mit 50 <i>cm</i> ³ Anilin zersetzt wurden
Dibromnitro- α -resorcylsäure		0·7306 g	0·0000 g	—	—	—
Amido- β -resorcylsäure (salzsaures Salz)		1·2012	0·0465	—	24·95	—
Amido- β -resorcylsäure (freie Säure) 1		1·0307	0·0227	—	12·36	—

Amidobrom- β -resorcyssäure ²		1·2530	0·0968	—	43·55	—
Anmerkung: Bei den nun folgenden zwei Verbindungen wurde mit Anilin im Glycerinbade 1 Stunde auf 130° erhitzt.						
Gallussäure		1·2095	0·0248	—	—	7·92
Dibrom- <i>p</i> -oxybenzoesäure		1·2098	0·0127	—	—	7·11

1 Lüste sich nur teilweise, daher das niedrigere Resultat; das salzsaure Salz hatte sich ganz gelöst.

2 Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindung werden später veröffentlicht werden.

Aus den vorstehend mitgeteilten Daten ergibt sich zunächst, daß, wie schon Cazeneuve gefunden hatte, in den Monoxybenzoesäuren tatsächlich das in Orthostellung zur Carboxylgruppe stehende Hydroxyl am stärksten auflockernd wirkt, während die Metaoxybenzoesäure am beständigsten ist. Tritt in die Oxybenzoesäuren eine zweite Hydroxylgruppe ein, so verringert sich im allgemeinen die Beständigkeit, doch sind die Verhältnisse jetzt ziemlich kompliziert und durchaus nicht so einfach, wie man aus den Angaben Cazeneuve's, der allerdings nur die Protokatechusäure untersuchte, hervorzugehen scheint. Zunächst sei festgestellt, daß die α -Resorcylsäure, die zwei Hydroxylgruppen in Metastellung enthält, an Beständigkeit der Metaoxybenzoesäure nicht nachsteht. Es ist mir zwar nicht gelungen, aus der Metaoxybenzoesäure leichter Kohlendioxyd abzuspalten als aus der α -Resorcylsäure (selbst beim Kochen mit *p*-Toluidin bleiben beide Säuren unverändert!), doch glaube ich aus anderen Beobachtungen schließen zu dürfen, daß die α -Resorcylsäure sogar beständiger ist. Während nämlich die Brom-*m*-oxybenzoesäure beim Kochen mit Anilin bereits etwas Kohlendioxyd abspaltet, bleibt die Brom- α -resorcylsäure dabei noch völlig unzersetzt, obschon sie das Brom in derselben Stellung und überdies eine Hydroxylgruppe mehr enthält. Wie beständig die α -Resorcylsäure ist, geht übrigens auch schon daraus hervor, daß selbst die Tribrom- α -resorcylsäure beim Kochen mit Wasser unzersetzt bleibt. Es scheint demnach, daß der Eintritt der zweiten Hydroxylgruppe in die Metastellung einen festigenden Einfluß ausübt.

Interessant ist ferner der Vergleich der β -Resorcylsäure mit der γ -Resorcylsäure. Eigentlich sollte die erstere die beständigere sein, da sie ein Hydroxyl in Ortho-, das zweite in Parastellung enthält, es ist aber das Gegenteil der Fall.

Möglicherweise verleiht die symmetrische Anordnung der Hydroxylgruppen zur Carboxylgruppe letzterer eine größere Festigkeit. Auch von der Protokatechusäure sollte man annehmen, daß sie beständiger sei (Hydroxyl in Para- und Metastellung) als die Gentisinsäure (Hydroxyl in Ortho- und Metastellung); auch hier trifft das Gegenteil zu und auch hier ist die

Verteilung der Hydroxylgruppen gegen die Symmetrale des Benzolringes im zweiten Fall eine gleichmäßigere.

Was die Trioxybenzoesäuren betrifft, so zeigt sich hier abermals einerseits eine Verringerung der Beständigkeit infolge des Eintrittes der dritten Hydroxylgruppe, andererseits aber auch der Einfluß der Stellung derselben. Die Phloroglucin-carbonsäure, die Hydroxyl nur in Ortho- und Parastellung enthält, ist die unbeständigste, die Gallussäure, die zwei Hydroxylgruppen in Metastellung aufweist, die beständigste.

Auffallend ist das Ergebnis des Vergleiches der Gallussäure mit der Protokatechusäure einerseits und der Pyrogallol-carbonsäure mit der β -Resorcylsäure andererseits in bezug auf die Beständigkeit der Carboxylgruppe. Bei der Gallussäure findet infolge des Eintrittes des dritten Hydroxyls in Metastellung zum Carboxyl Auflockerung statt, bei der Pyrogallol-carbonsäure tritt aber Festigung ein. Dies ist jedoch nur scheinbar ein Widerspruch. In allen Fällen ist neben dem auflockernenden Einfluß des neuen Substituenten infolge Vermehrung der Zahl der Substituenten auch noch der spezielle Einfluß der Stellung zu betrachten. Bei der β -Resorcylsäure addieren sich beide Einflüsse, so daß eine sehr unbeständige Verbindung entsteht; tritt nun das dritte Hydroxyl in Metastellung zur Carboxylgruppe ein, so überwiegt jetzt der Einfluß der Stellung und das Molekül wird beständiger.

In der Protokatechusäure liegt infolge des Einflusses des metaständigen Hydroxyls eine relativ beständige Verbindung vor und bei Neueintritt des dritten Hydroxyls überwiegt infolgedessen der Einfluß, den die Zunahme der Zahl der Substituenten herbeiführt. Es wird sich übrigens auch später noch zeigen, daß der erste in Metastellung zur Carboxylgruppe eintretende Substituent eine Festigung der letzteren herbeiführt, während der zweite, in die andere Metastellung eintretende, ganz bedeutend auflockernd wirken kann. Bemerkenswert ist ferner, daß die Oxyhydrochinoncarbonsäure, die aus der γ -Resorcylsäure durch Einführung einer neuen Hydroxylgruppe in Metastellung zum Carboxyl abgeleitet werden kann, so zersetzlich ist, während doch auch hier eine Festigung zu erwarten wäre. Dies bestätigt eben nur, daß in der γ -Resorcylsäure, die,

wie vorhin erwähnt, beständiger ist als nach Stellung ihrer Hydroxylgruppen zu erwarten wäre, die Ursache der Beständigkeit in der symmetrischen Anordnung liegt. Bei der Oxyhydrochinoncarbonsäure fehlt dieses Moment und nun macht sich die stark auflockernde Wirkung der beiden orthoständigen Hydroxylgruppen derart geltend, daß der Einfluß des in Metastellung befindlichen Hydroxyls dagegen nicht aufkommen kann.

Noch verwickelter sind die Verhältnisse beim Eintritt von Brom in das Molekül. Zunächst kann festgestellt werden, daß der Eintritt dieses Elementes nicht immer eine Auflockerung im Gefolge hat, denn es hat sich gezeigt, daß in vielen Fällen das Bromsubstitutionsprodukt beständiger ist als die nicht bromierte Säure. So ist die Monobrom- β -resorcylsäure beständiger als die β -Resorcylsäure, die Dibrombrenzkatechin-carbonsäure beständiger als die Monobrombrenzkatechin-carbonsäure, die Dibrom- γ -resorcylsäure beständiger als die γ -Resorcylsäure. Auch hier zeigt sich wieder, daß die Stellung der Substituenten einen größeren Einfluß hat als die Zahl derselben. Denn während beispielsweise die Dibrom- γ -resorcylsäure beim Kochen mit Wasser nur wenig zersetzt wird, geht die Dibrom- β -resorcylsäure dabei fast vollständig in Dibromresorcin über. Tribrom- α -resorcylsäure bleibt beim Kochen mit Wasser völlig unzersetzt, trotzdem hier 3 Bromatome und zwei Hydroxylgruppen im Molekül enthalten sind.

Was den Einfluß der Stellung anbelangt, so scheint sowohl die Stellung des Broms zum Carboxyl als auch zu den Hydroxylgruppen von Bedeutung zu sein. Die einfachsten Fälle sind die der Brom-*m*-oxybenzoesäure und der Brom-*p*-oxybenzoesäure, weil hier die relative Stellung der Hydroxylgruppe und des Broms die gleiche ist. Da zeigt sich nun, daß die erstere Säure, die das Brom in Parastellung zum Carboxyl enthält, weniger zersetzlich ist als die letztere, die es in Metastellung enthält. Wenn man aber die große Beständigkeit der Metaoxybenzoesäure mit der weit geringeren der Paraoxybenzoesäure vergleicht, so kann man trotzdem annehmen, daß das Brom in Metastellung zur Carboxylgruppe weniger auflockernd wirkt als in Parastellung.

Betrachten wir nun die Di- und Trioxybenzoesäuren und den Einfluß des in sie eintretenden Broms. In der Monobrombrenzkatechincarbonsäure, der Monobrom- β -resorcyssäure, der Monobromgentisinsäure, der Monobromprotokatechusäure, der Brompyrogallolcarbonsäure und der Bromoxyhydrochinoncarbonsäure ist das Brom in Metastellung zur Carboxylgruppe getreten und hat dabei doch verschiedenen Einfluß auf die Beständigkeit derselben ausgeübt. Am stärksten auflockernd scheint das Brom unter sonst gleichen Verhältnissen zu wirken, wenn es zu einer Hydroxylgruppe in Metastellung tritt; tritt das zu Carboxyl metaständige Brom in Parastellung zu einer Hydroxylgruppe, so kann sogar Festigung der Carboxylgruppe erfolgen. Dies ist der Fall in der Monobrom- β -resorcyssäure, noch auffallender bei der Dibrom- γ -resorcyssäure, die 2 Bromatome in Metastellung zum Carboxyl und Parastellung zur Hydroxylgruppe enthält. Und zwar scheint der Einfluß des paraständigen Hydroxyls dabei am stärksten zur Geltung zu kommen, da bei der Pyrogallolcarbonsäure der Eintritt des Broms in Metastellung zur Carboxyl- und Parastellung zu einer Hydroxylgruppe dem Molekül so große Festigkeit verleiht, daß die Meta- und Orthostellung der beiden anderen Hydroxylgruppen zum Brom nur eine ganz geringe Steigerung des Bestrebens, Kohlendioxyd abzuspalten, herbeiführt. Nicht unerwähnt möchte ich dabei lassen, daß die Festigung allem Anschein nach also dann eintritt, wenn das Brom an der Stelle sich befindet, an die es durch die orientierenden Einflüsse der vorhandenen Substituenten hingewiesen wird, also vom Carboxyl in die Meta-, von Hydroxyl in die Parastellung.¹

Auffallend ist die große Unbeständigkeit der Dibrom- β -resorcyssäure, wo der Eintritt des zweiten Bromatoms einen so stark auflockernden Einfluß geltend macht. Man könnte geneigt sein, dies auf die beiden zu Brom orthoständigen Hydroxylgruppen zurückzuführen, doch zeigt sich eine gleiche Gruppierung auch bei den bromierten α -Resorcyssäuren, ohne dort wesentlichen Einfluß auszuüben.

¹ Es soll dabei nur der vorwiegende Einfluß hervorgehoben werden, da ja bei der Bromierung von Phenolen auch Orthoderivate in geringer Menge entstehen.

Man kann dies dann nur so deuten, daß entweder in der α -Resorcyssäure die beiden zum Carboxyl metaständigen Hydroxylgruppen dem Molekül eine außergewöhnliche Festigkeit verleihen oder daß die größere Symmetrie der Anordnung als Ursache hierfür anzusehen ist; am wahrscheinlichsten wirken beide Faktoren gleichzeitig im selben Sinne. Eine symmetrische Anordnung zeigt auch die Dibromgallussäure und dies ist vielleicht auch die Ursache, daß diese Verbindung nicht noch leichter das Carboxyl abspaltet. Ausdrücklich hervorgehoben sei aber, daß die Symmetrie der Anordnung nur einer der wirksamen Faktoren ist, der allerdings gelegentlich ausschlaggebend werden kann. Schließlich sei noch erwähnt, daß auch das Brom in der Orthostellung zur Carboxylgruppe am meisten auflockernd wirkt.

Die Nitrogruppe zeigt in ihrem Verhalten Ähnlichkeit mit dem Brom. Auch sie erhöht die Haftfestigkeit des Carboxyls, wenn sie in Metastellung zu diesem und in Parastellung zur Hydroxylgruppe tritt und das gleiche gilt für die Amidogruppe.

Wie das Beispiel der Dinitro- β -resorcyssäure zeigt, bewirkt der Eintritt einer zweiten Nitrogruppe analoge Änderung der Haftfestigkeit des Carboxyls wie der eines zweiten Bromatoms an gleicher Stelle.

Während der Zusammenhang zwischen der Stellung der Substituenten und der Haftfestigkeit des Carboxyls ein ziemlich verwickelter ist, läßt sich über die relative Stärke des Einflusses der verschiedenen Substituenten genaueres aussagen. Den stärksten Einfluß hat die Hydroxylgruppe. Es zeigt sich dies schon durch Vergleich der untersuchten Monobrommonooxybenzoesäuren mit der Protokatechusäure, ferner der Dibrom-*p*-oxybenzoesäure¹ mit der Gallussäure. Der Hydroxylgruppe am nächsten kommt die Nitrogruppe, hierauf das Brom und am Schlusse der untersuchten Substituenten steht die Amidogruppe. Daß die Nitrogruppe sowohl im positiven wie im negativen Sinne stärker wirkt als das Brom, zeigen die Brom- und Nitro- β -resorcyssäuren, ferner die Bromdinitro- α -resorcyssäure und die Dibromnitro- α -resorcyssäure.

¹ Da beide zuletzt genannten Säuren beim Kochen mit Anilin fast vollständig zersetzt werden, wurde ein Parallelversuch mit Anilin bei 130° gemacht.

Daß die Dinitro- β -resorcyssäure beim Kochen mit Wasser in derselben Zeit relativ weniger Kohlendioxyd abspaltet wie die Dibrom- β -resorcyssäure, verstößt nicht gegen diese Annahme, da die Nitro- β -resorcyssäure eben viel beständiger ist als die Brom- β -resorcyssäure. Auch die Bromnitro- β -resorcyssäure ist aus diesem Grunde stabiler, sowohl wie die Dibrom- als auch die Dinitro- β -resorcyssäure, da die Nitrogruppe eben dem Molekül solche Stabilität verliehen hat, daß das eintretende Bromatom nur unbedeutend aufzulockern vermochte.

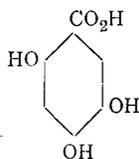
Da die Amido- β -resorcyssäure unbeständiger ist als die Brom- β -resorcyssäure, muß der Einfluß der Amidogruppe ein schwächerer sein als der des Broms; auffallend bleibt allerdings, daß die Amidobrom- β -resorcyssäure beständiger ist als die Dibrom- β -resorcyssäure. Vielleicht wirken zwei ungleiche Substituenten weniger auflockernd als zwei gleiche, was auch mit der relativen Beständigkeit der Bromnitro- β -resorcyssäure in Einklang steht.

Cazeneuve hat angegeben, daß bei Abwesenheit von Hydroxyl durch Brom keine auflockernde Wirkung ausgeübt wird und als Beispiel die große Beständigkeit der Tribrombenzoesäure angeführt. Da ich vermutete, daß ein Einfluß anderer Substituenten als der Hydroxylgruppe, wenn auch in schwächerem Maße, vorhanden sein müsse, habe ich die Dinitrobenzoesäuren¹ in dieser Hinsicht geprüft. Es hat sich nun ergeben, daß tatsächlich auch ohne Gegenwart von Hydroxyl Auflockerung eintritt und ferner, daß auch hier der Grad derselben von der Stellung der Substituenten abhängig ist. Als weiteres Resultat, gewissermaßen als Bestätigung des auf anderem Wege gefundenen Ergebnisses, zeigte sich die weit aus schwächere Wirkung der Nitrogruppe, sowohl im positiven wie im negativen Sinne, im Vergleich zur Hydroxylgruppe, denn die der β -Resorcyssäure entsprechende Dinitrobenzoesäure ist viel beständiger, die der α -Resorcyssäure entsprechende aber viel unbeständiger.

¹ Ich habe die Nitroverbindungen deshalb vorgezogen, weil bei der stärkeren Wirkung der Nitrogruppe gegenüber dem Brom geringere experimentelle Schwierigkeiten zu erwarten waren.

Was schließlich die merkwürdige Erscheinung anbelangt, daß die Kohlendioxydabspaltung beim Erhitzen mit Anilin (und anderen organischen Basen) weit leichter erfolgt als beim Erhitzen mit Wasser, so dürfte dies jedenfalls in irgend einer Weise mit der basischen Natur desselben zusammenhängen. Ich habe auch versucht durch Kochen mit Phenol, das doch den gleichen Siedepunkt hat wie Anilin, aus Gentisinsäure Kohlendioxyd abzuspalten, erhielt dabei aber kaum nennenswerte Mengen (1·41%) im Vergleich zu den beim Kochen mit Anilin erhaltenen (9·43). Anorganische Basen zeigen wieder das gerade entgegengesetzte Verhalten, indem sie direkt festigend auf die Carboxylgruppe einwirken. Vielleicht gelingt es durch eingehende Untersuchung der Reaktionsprodukte zwischen Anilin (oder anderen Amidverbindungen) und substituierten Benzoesäuren unter verschiedenen Versuchsbedingungen auch diesen Punkt aufzuklären und bitte ich, mir dieses Arbeitsgebiet noch für einige Zeit zu überlassen.

Anmerkung. Während des Druckes dieser Arbeit erschien eine Mitteilung von G. Bargellini und E. Martegiani,¹ worin diese Forscher der Oxyhydrochinoncarbonsäure auf Grund ihrer Überführbarkeit in Asaronsäure die Strukturformel



beilegen. Da ich der Oxyhydrochinoncarbonsäure nur deshalb die auf p. 372 angegebene Strukturformel beigelegt hatte, weil sie mit Salzsäure und Methylalkohol nicht esterifizierbar war, schließe ich mich selbstverständlich der Ansicht Bargellini's und Martegiani's an. Die Säure kann dann als Protocatechusäure betrachtet werden, in die eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zur Carboxylgruppe eingetreten ist, was mit der größeren Unbeständigkeit in Einklang steht. Faßt man die Säure jedoch als substituierte β -Resorcylsäure auf, so ergibt sich ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber der Pyrogallolcarbonsäure. Beide Säuren leiten sich von β -Resorcylsäure durch Ersatz eines Wasserstoffes in Metastellung zur Carboxylgruppe durch Hydroxyl ab, bei der Pyrogallolcarbonsäure nimmt dabei die Beständigkeit zu, bei der Oxyhydrochinoncarbonsäure ab. Es zeigt dies, wie kompliziert die Verhältnisse bei den dreifach substituierten Benzoesäuren bereits sind, und welcher Einfluß auch der gegenseitigen Stellung der Substituenten (auch abgesehen von der Carboxylgruppe) zukommt.

¹ Gazzetta chimica italiana, 42, II, 351.