

Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Dioxybenzoesäuren

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1915.)

Vor einiger Zeit¹ habe ich über den Einfluß berichtet, den Art und Stellung von Substituenten auf die Haftfestigkeit der Carboxylgruppe in substituierten Oxybenzoesäuren haben. Zweck der vorliegenden Arbeit war es, festzustellen, welchen Einfluß das Lösungsmittel, beziehungsweise gewisse Zusätze zu demselben auf die Kohlendioxydabspaltung aus Oxybenzoesäuren ausüben.

Als Säure wählte ich die β -Resorcylsäure (2,4-Dioxybenzoesäure [1]), da diese schon beim Kochen mit Wasser reichlich zersetzt wird, wodurch das Arbeiten wesentlich vereinfacht wird.

Die Arbeitsweise war die gleiche, wie sie bereits in früheren Mitteilungen beschrieben wurde; es wurde eine gewogene Menge der Säure mit 50 cm^3 Lösungsmittel (eventuell nebst gewogenen Zusätzen) eine Stunde am Rückflußkühler unter gleichzeitigem Durchleiten kohlendioxydfreier Luft gekocht, wobei das entweichende Gas nach dem Trocknen durch gewogene Natronkalkrohre geleitet wurde.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 365 bis 388.

Wie zu erwarten, ergab sich dabei zunächst ein Einfluß der Temperatur, indem bei steigender Temperatur die abgespaltene Menge Kohlendioxyd sich vergrößert. Es zeigte sich aber auch, daß dieser Einfluß der Temperatur wesentlich geringer ist, als der des Lösungsmittels. Schon gelegentlich einer früheren Mitteilung¹ hatte ich erwähnt, daß Phenol und Anilin sehr verschieden stark zersetzend auf Gentisinsäure (2,5-Dioxybenzoesäure [1]) einwirken, trotzdem beide Lösungsmittel gleichen Siedepunkt haben. Ich konnte nun weiters feststellen, daß Zusätze von Salzen zu Wasser trotz nur unbedeutender Erhöhung des Siedepunkts unter Umständen ungemein großen Einfluß auf die Abspaltung des Kohlendioxydes ausüben können.

Nicht alle Salze erwiesen sich in dieser Hinsicht gleich. Chloride wirken beispielsweise stärker als Sulfate; beim gleichen Salze wächst die Wirkung annähernd proportional mit dem Salzgehalt, wenn die Salzmengen innerhalb nicht allzu weiter Grenzen sind.

Noch stärker als neutrale Salze fördern Säuren die Kohlendioxydabspaltung, und zwar um so mehr, je stärker elektrolytisch dissoziiert die Säuren sind (Salzsäure wirkte unter den untersuchten Säuren am stärksten, Phosphorsäure am schwächsten).

Andrerseits wirken Basen der Zersetzung sehr entgegen, so daß Salze der Alkalimetalle, wie bereits bekannt ist, beim Kochen mit Wasser unverändert bleiben. Wie ich fand, macht nur das Ammoniumsalz eine Ausnahme, was übrigens bei der Zersetzlichkeit wässriger Lösungen von Ammoniumsalzen bei höherer Temperatur nicht besonders auffallend ist.

Als Ursache der zersetzungsfördernden Kraft der Säuren möchte ich annehmen, daß diese Stoffe der Bildung von β -Resorcylsäureionen entgegenwirken und daß es die undissoziierte Säure ist, die ausschließlich zur Kohlendioxydabspaltung befähigt ist. Ich hatte ursprünglich vermutet, daß auch die Ursache für das verschiedene Verhalten der Lösungen in Anilin und Phenol mit der elektrolytischen Dissociation

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 388.

zusammenhänge. Versuche, die Herr Alois Zinke, dem ich auch an dieser Stelle dafür bestens danke, im physikalisch-chemischen Laboratorium von Prof. Dr. Kremann angestellt hatte, ergaben aber für Anilinlösungen eine höhere Leitfähigkeit als für die Lösungen in Phenol.¹ Ich möchte mich daher der Ansicht Harry Shipley Fry's² anschließen, der die Bildung von Additionsprodukten dem Zerfall des Moleküls vorangehen läßt. Fry bringt die Erscheinung in Zusammenhang mit seiner Theorie der elektrischen Auffassung positiver und negativer Valenzen. Ich möchte von dieser Auffassung absehen und einfach die Erscheinung dadurch erklären, daß die Anlagerung des Anilins an einer solchen Stelle des Benzolkernes erfolgt, daß dadurch die bindende Kraft dem Carboxyl gegenüber wesentlich geschwächt wird, während Phenol entweder kein Additionsprodukt bildet oder an einer Stelle eintritt, welche die Haftfestigkeit des Carboxyls weniger verringert. Was die Wirkung der Neutralsalze anbelangt, so ist ein lyotroper Charakter unverkennbar, da erstens nur größere Mengen und zweitens Chloride stärker als Sulfate wirken.

Auffallend ist ferner die Wirkung der Oxysäuren: Salicylsäure, *m*- und *p*-Oxybenzoesäure. In allen diesen Fällen zeigt sich eine geringe Verminderung der Zersetzung, die vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil des abgespaltenen Kohlendioxyds mit diesen Säuren in Reaktion tritt und sich unter Bildung von etwas Dicarbonsäure ein neuer Gleichgewichtszustand herstellt.

Andere Zusätze, wie zwei- und dreiwertige Phenole und Glyzerin zeigten keinen nennenswerten Einfluß auf die Abspaltung der Carboxylgruppe, hingegen scheint Borsäure etwas zersetzungshemmend zu wirken.

Die Versuchsergebnisse finden sich in umstehender Tabelle zusammengestellt.

¹ Wegen des ungemein hohen Widerstandes konnten genaue Werte nicht erhalten werden, weshalb die Angabe von Zahlen unterbleibt.

² Journ. Americ. Chem. Soc., 36, p. 248 bis 262 (Interpretations of some stereochemical problems in terms of the electronic conception of positive and negative valences).

Menge an (wasserfreier) β -Resorcylsäure	Lösungsmittel (50 cm^3 + +eventuellen Zusätzen) [Dauer des Kochens eine Stunde]	Abgespaltene Menge CO_2	Menge der zersetzten β -Resorcylsäure in Prozenten
1·3187 g	Wasser	0·1677 g	45
1·3885	$\frac{1}{10}$ n-Salzsäure	0·1916	48
1·3178	$\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure	0·1657	44
1·2753	$\frac{1}{10}$ n-Phosphorsäure	0·1661	46
1·3048	n-Salzsäure	0·3229	84
1·2810	n-Schwefelsäure	0·2605	73
1·3542	n-Phosphorsäure	0·2226	58
1·3882	n-Oxalsäure	0·2217	56
1·3974	Wasser+10 g NaCl	0·3197	80
1·2694	Wasser+3 g NaCl	0·2177	60
1·2346	Wasser+3 g K_2SO_4	0·1735	49
1·1961	Wasser+3 g H_3BO_3	0·1264	37
1·3571	Wasser+4 g Pyrogallol	0·1856	48
1·2547	Wasser+4 g Brenzkatechin	0·1568	44
1·2989	Wasser+4 g Resorcin	0·1688	45
1·2458	Wasser+4 g Hydrochinon	0·1583	44
1·3648	Wasser+4 g Salicylsäure	0·1611	41
1·2704	H_2O +4 g m-Oxybenzoesäure	0·1457	40
1·2312	H_2O +4 g p-Oxybenzoesäure	0·1293	37
1·3630	25 cm^3 Wasser+25 g Glyzerin	0·1712	44
1·3560	50 cm^3 Phenol	0·2736	71