

Über das Verhalten der Alkalisalze der Polyoxybenzoesäuren bei höherer Temperatur

Von

Danica Mrazek

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Karl-Franzens-Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1917)

Wie bekannt, erleidet das Kaliumsalz der Salizylsäure in hoher Temperatur eine Umlagerung in *p*-oxybenzoesaures Kalium; wird jedoch Salizylsäure mit einem größeren Überschuß von Kaliumhydroxyd auf 250° erhitzt, so tritt keine Veränderung ein. Ähnlich verhält sich das Thalliumsalz, das sich oberhalb 300° teilweise in *p*-oxybenzoesaures Salz umlagert, wobei gleichzeitig etwas Oxyisophtalsäure¹ entsteht. Das Natriumsalz der Salizylsäure verhält sich anders, indem selbst bei 300° nur ein Übergang ins Dinatriumsalz, bei gleichzeitiger Abspaltung von Phenol und Kohlendioxyd, stattfindet. Ein Überschuß von Natriumhydroxyd wirkt auch hier schützend, indem bei Gegenwart von acht Molekeln Natriumhydroxyd fast kein Zerfall mehr eintritt. Lithiumsalizylat geht bei 300° in Dilithiumsalz über, ohne *p*-oxybenzoesaures Salz zu bilden. Die Salze der Erd- und Schwermetalle spalten bei höherer Temperatur Kohlendioxyd und Phenol ab, eine Umlagerung der Salizylsäure in *p*-Oxybenzoesäure findet bei ihnen nicht statt. Auch *p*-oxybenzoesaure Salze erleiden bei

¹ Das Erhitzen erfolgte bei den Salzen der Monoxybenzoesäure stets in einem Strome von Kohlendioxyd.

höherer Temperatur eine Umlagerung; so geht *p*-oxybenzoesaures Natrium beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 290° in salizylsaures Salz über. Oberhalb einer Temperatur von 300° findet Aufnahme von Kohlendioxyd unter Bildung mehrbasischer Säuren statt.

Über Veranlassung von Prof. Dr. von Hemmelmayr habe ich es nun unternommen, bei den Salzen der Polyoxybenzoesäuren zu untersuchen, ob bei ihnen Umlagerungen stattfinden oder nicht. Es hat sich dabei gezeigt, daß in keinem der untersuchten Fälle, weder bei den Dioxybenzoesäuren noch bei den Trioxybenzoesäuren eine solche Umwandlung festzustellen war. Hingegen fand schon bei Temperaturen unter 300° eine reichliche Abspaltung von Kohlendioxyd und des betreffenden Phenols statt. Die Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds machte bei Dioxybenzoesäuren in der Regel etwa 15 % des trockenen Salzes aus. Bei den Kaliumsalzen fand gleichzeitig eine teilweise Anlagerung des abgespaltenen Kohlendioxyds unter Bildung von Dioxyphthalsäuren statt. Dies war der Fall beim protocatechusauren Kalium und beim β -resorcylsauren Kalium.

Die Kaliumsalze der Trioxybenzoesäuren verhielten sich ähnlich. Auch hier wurde Kohlendioxyd in größerer Menge abgespalten nebst dem betreffenden Phenol und in einzelnen Fällen, wie bei gallussaurem Kalium, konnte die Bildung von Trioxyphthalsäure nachgewiesen werden. Um den Unterschied im Verhalten der Salze der verschiedenen Alkalimetalle festzustellen, wurde von der β -Resorcylsäure auch das Natrium und Lithiumsalz untersucht. Beim Natriumsalz wurde zwar Abspaltung von Kohlendioxyd und Resorcin festgestellt, doch konnte die Bildung einer Dioxyphthalsäure nur in geringen Spuren nachgewiesen werden. Dieses Salz lieferte überdies eine größere Menge einer amorphen Substanz mit Säurecharakter, doch war jedenfalls eine weitgehende Veränderung eingetreten. Eine vorgenommene Analyse deutete auf eine Kondensation unter Wasserabspaltung hin. Das Lithiumsalz verhielt sich dem Kaliumsalz ähnlicher; hier konnte die Bildung einer Dioxyphthalsäure in etwas größerer Menge nachgewiesen werden.

Experimenteller Teil.

Als Erhitzungsgefäß diente bei der Durchführung der Versuche eine weite Glasröhre, die in einem Lampenzylinder steckte; letzterer wurde als Luftbad verwendet. Das Erhitzen erfolgte durch eine Reihe kleiner Flämmchen, die aus einem röhrenförmigen Aufsätze eines Bunsenbrenners brannten. Um die Temperatur feststellen zu können, war im Lampenzylinder ein Thermometer untergebracht, das sich knapp an das innere Rohr anlegte und bis zur Mitte des Porzellanschiffchens, in dem sich die Substanz befand, reichte. Während des Erhitzens wurde ein durch Kalilauge von Kohlendioxyd befreiter Wasserstoffstrom durchgeleitet, der nach dem Durchgange durch das innere Rohr sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet wurde und schließlich durch ein gewogenes Natronkalkrohr strich. Die Gewichtszunahme des letzteren zeigte die beim Erhitzen abgegebene Menge von Kohlendioxyd an. Nach Beendigung des Erhitzens wurde im Wasserstoffstrom erkalten gelassen und das entstandene Sublimat sowie der Inhalt des Schiffchens untersucht.

a) β -Resorcylsäure.

α) Monokaliumsalz.

9.3 g bei 110° getrocknetes Kaliumsalz wurden im Schiffchen $6\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserstoffstrom auf 200° erhitzt. Es entstand ein aus glänzenden Kristallen bestehendes Sublimat sowie etwas eines rötlichen Öles, das nicht weiter untersucht wurde. Gleichzeitig entwichen 1.4 g Kohlendioxyd, entsprechend 15% des trockenen Salzes. Das Sublimat konnte leicht als Resorcin erkannt werden.

Der Rückstand im Schiffchen wurde in Wasser verteilt und hierauf Säure zugesetzt. Hierbei blieb ein unlöslicher Rückstand α , der abfiltriert wurde. Das Filtrat von α wurde mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand aus heißem Wasser umkristallisiert. Man erhielt so farblose Kristalle, die den Schmelzpunkt und die Eisenreaktion der β -Resorcylsäure zeigten.

Der Rückstand α stellte ein feines gelbes Pulver neben harzigen Klümpchen vor. Beide Anteile wurden so gut als möglich mechanisch getrennt und dann gesondert weiter verarbeitet. Das gelbe Pulver gibt mit heißem Alkohol eine Lösung, aus der nach Zugabe von etwas Wasser beim Erkalten prächtig glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 275° und intensiv roter Eisenreaktion ausfallen. Eine Analyse der noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisierten Substanz lieferte folgende Werte:

0·1405 g, bei 105° getrocknet, gaben 0·042 g H_2O und 0·2532 g CO_2 .

In 100 Teilen:

Gefunden: H 3·3, C 49·1; $C_8H_6O_6$; ber.: H 3·1, C 48·5

Es war demnach α -Resodikarbonsäure entstanden.

Die harzartige Ausscheidung konnte durch Behandeln mit kalter Sodalösung in zwei Anteile zerlegt werden, wovon der eine, in Soda lösliche, aus α -Resodikarbonsäure, der andere, darin unlösliche, aus einem pechartigen Harz bestand, das nicht weiter untersucht wurde.

Anmerkung: Wurde beim Kaliumsalz bei Gegenwart eines Überschusses von Kaliumhydroxyd (3 Moleküle Kaliumhydroxyd auf 1 Molekül Säure) gearbeitet, so fand eine sehr geringe Abspaltung von Kohlendioxyd statt. Doch war auch in diesem Falle eine weitgehende Zersetzung unter Bildung vorwiegend harziger Produkte vor sich gegangen; α -Resodikarbonsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

β) Mononatriumsalz.

8 g β -resorcylsaures Natrium wurden 8 Stunden auf etwa 200° erhitzt, wobei 1·02 g Kohlendioxyd, entsprechend 13% des trockenen Salzes entwichen. Gleichzeitig trat ein kristallisiertes Sublimat auf, das als Resorcin erkannt wurde. Der rotbraune Rückstand im Schiffchen wurde mit Wasser übergossen und hierauf Salzsäure zugefügt; hierdurch kam eine harzartige Ausscheidung *B* zustande, die abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat hiervon konnte durch Äther unveränderte β -Resorcyssäure (festgestellt durch Schmelzpunkt und Eisen-

reaktion) und α -Resodikarbonsäure (durch Schmelzpunkt und Eisenreaktion identifiziert) gewonnen werden, letztere in sehr geringer Ausbeute. Die harzige Ausscheidung *B* wurde mehrmals durch Lösen in Natriumkarbonat und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Sie konnte nur im amorphen Zustande erhalten werden. Eine Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0·2000g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·0966g H₂O und 0·5120g CO₂,

In 100 Teilen:

Gefunden: H 5·45, C 69·82; C₁₂H₁₀O₃; ber.: H 5·0, C 71·3.

Bei einem zweiten Versuche wurden bei siebenstündigem Erhitzen auf 200° gegen 16% Kohlendioxyd abgegeben (vermutlich war der Wasserstoffstrom rascher); die Analyse des harzigen Produktes lieferte in diesem Falle:

0·3375g bei 110° getrocknete Substanz gaben 0·1629g H₂O und 0·8734g CO₂.

In 100 Teilen:

Gefunden: H 5·3, C 70·6; C₁₂H₁₀O₃; ber.: H 5·0, C 71·3.

Wenn nun auch nicht gerade die Verbindung C₁₂H₁₀O₃ entstanden ist, so ist doch durch diese Formel angedeutet, in welcher Richtung die Zersetzung der β -Resorcylsäure vor sich gegangen ist, indem außer der Abspaltung von Kohlendioxyd gleichzeitig eine Anhydrierung stattgefunden haben muß.

γ) Monolithiumsalz.

4g β -resorcylsaurer Lithium verloren bei zwölfstündigem Erhitzen auf 200° gegen 13% Kohlendioxyd und gaben dabei gleichzeitig ein Sublimat von Resorcin. Der Rückstand lieferte bei der Behandlung mit Wasser und Salzsäure eine harzartige braune Ausscheidung. Im Filtrate hiervon konnte β -Resorcylsäure und α -Resodikarbonsäure (durch Schmelzpunkt und Eisenreaktion festgestellt) nachgewiesen werden. Die Analyse der braunen Ausscheidung, die durch Lösen in Sodaaflösung und Fällen mit Salzsäure gereinigt worden war, ergab nach Mitteilung des Herrn Dr. Lieb:

4·450 mg Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 2·24 mg H₂O und 11·11 mg CO₂ nebst einer Spur Asche.

In 100 Teilen:

Gefunden: H 5·63, C 68·09.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß auch hier eine weitergehende Zersetzung, und zwar, wie der hohe Kohlenstoffgehalt andeutet, ein Zerfall unter Abspaltung von Sauerstoff (der Hauptsache nach wohl in Form von Kohlendioxyd) stattgefunden hat.

b) α -Resorcylsäure (Kaliumsalz).

2·1 g Kaliumsalz wurden zunächst 3 Stunden auf 200° erhitzt, wobei 0·0078 g Kohlendioxyd, entsprechend 0·37% der trockenen Substanz, abgespalten wurden und eine Spur Resorcin. Hiernach noch einmal 3 Stunden auf 330° erhitzt, entwichen noch 0·0024 g CO₂. Im ganzen hatten also 2·09 g Salz nur 0·0102 g Kohlendioxyd, entsprechend 0·5% des trockenen Salzes, verloren. Der in der üblichen Weise mit Wasser und Säure behandelte Rückstand wurde von einer Ausscheidung *w* filtriert, die sich bei der Untersuchung als unveränderte α -Resorcylsäure erwies. Ebenso konnte im Filtrat nur α -Resorcylsäure nachgewiesen werden, deren Schmelzpunkt bei 235° gefunden wurde. Es war also keine Dioxyptalsäure entstanden.

Anmerkung: Ein in analoger Weise unternommener Versuch mit dreibasischem Kaliumsalz zeigte, daß dieses auch bei einer Temperatur von 340° noch keinerlei Veränderung erlitten hatte.

c) Protocatechusäure (Kaliumsalz).

5 g bei 110° getrocknetes Kaliumsalz wurden im Wasserstoffstrom 5 Stunden auf etwa 300° erhitzt. Sie spalteten Brenzkatechin (durch Schmelzpunkt und Eisenchloridfärbung identifiziert), das in farblosen Kristallen sublimierte, und 0·8541 g CO₂, entsprechend 17% des trockenen Salzes, ab. Der Rückstand wurde nach dem Behandeln mit Wasser und Säure von einer schwarzen, harzigen Ausscheidung, die nicht

weiter untersucht wurde, filtriert. Aus dem mit Äther ausgeschüttelten Filtrat erhielt man nach dem Verdunsten desselben ein feines, weißes Pulver, das aus heißem Wasser umkristallisiert, mit Eisenchlorid Blaufärbung (mit einem Stich ins Violette) gab und bei 290° seinen Schmelzpunkt hatte. Es war also Brenzkatechindikarbonsäure entstanden.

Das Natriumsalz zeigte, auch nach dem Erhitzen auf eine Temperatur von 300° , außer einem minimalen Verluste an Kohlendioxyd und einem weißen kristallinischen Sublimat, das als Brenzkatechin nachgewiesen werden konnte, keine Veränderung. Der Rückstand, der in der üblichen Weise behandelt wurde, war unveränderte Protocatechusäure.

d) **Gentisinsäure (Kaliumsalz).**

8·8 g gentisinsaures Kalium 6 Stunden auf ungefähr 200° im Wasserstoffstom erhitzt, verloren 0·68 g Kohlendioxyd, die etwa 8% des trockenen Salzes entsprechen. Nebstbei konnte das in prachtvollen weißen Kristallen an den Gefäßwandungen haftende Sublimat als Hydrochinon festgestellt werden. Das Erhitzungsprodukt wurde in Wasser verteilt, mit Salzsäure angesäuert und von einem dunkelbraunen, gallertigen Niederschlag, der nicht weiter untersucht wurde, abfiltriert. Aus dem mit Äther ausgeschüttelten Filtrat wurde Gentisinsäure zurück-erhalten. Dioxyphtalsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

e) **Gallussäure (Kaliumsalz).**

Im Wasserstoffstrome wurden 7·8 g des Salzes 8 Stunden auf etwa 200° erhitzt. Sie gaben dabei 0·87 g Kohlendioxyd, die rund 11% des trockenen Salzes ausmachten, ab. Das weiße, kristallinische Sublimat war Pyrogallol. Die im Schiffchen zurückgebliebene Substanz wurde in der analogen Weise wie in den vorhergehenden Fällen mit Wasser und Säure behandelt und von einer ungelöst gebliebenen schwarzbraunen Ausscheidung filtriert. Das ausgeätherte Filtrat wurde vom Äther abgedampft und der so erhaltene Rückstand zweimal aus heißem Wasser, schließlich unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Eine vorgenommene Analyse der feinen, weißlichen Nadeln ergab nach Mitteilung des Herrn Dr. Lieb:

4·160 mg bei 110° getrocknete Substanz gaben 6·84 mg CO₂, 1·27 mg H₂O und eine Spur Asche.

In 100 Teilen:

Gefunden: C 44·8, H 3·4; C₈H₆O₇; ber.: C 44·9, H 2·8.

Demnach war also Trioxyphtalsäure entstanden.

f) Pyrogallolkarbonsäure (Kaliumsalz).

6·3 g pyrogallolkarbonsaures Kalium 5 Stunden auf 205° erhitzt, verloren 0·834 g Kohlendioxyd, bei weiterem dreistündigen Erhitzen auf 300° entwichen noch 0·23 g CO₂. Also spalteten 6·31 g Salz im ganzen 1·07 g Kohlendioxyd, das sind 17% der Trockensubstanz, ab. Der Rückstand wurde in der gleichen Weise wie früher untersucht. Man erhielt dabei eine Säure vom Schmelzpunkt 217°. Die Analyse (Dr. Lieb) ergab:

5·124 mg bei 110° getrocknete Substanz gaben 9·23 mg CO₂ und 1·56 mg H₂O.

In 100 Teilen:

Gefunden: C 49·1, H 3·41; C₇H₆O₅; ber.: C 49·4, H 3·5.

Es lag demnach Pyrogallolkarbonsäure vor. In diesem Falle konnte also keine teilweise Anlagerung von Kohlendioxyd nachgewiesen werden.
