

Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktion zwischen mehrwertigen Phenolen und Alkalibicarbonaten

Von

Franz v. Hemmelmayr

Aus dem Chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezemer 1916)

In früheren Veröffentlichungen¹ habe ich mich mit der Abspaltung von Kohlendioxyd aus Polyoxybenzoesäuren beschäftigt und dabei auch den Einfluß des Lösungsmittels studiert. Es erschien mir nun einladend festzustellen, ob sich ein solcher Einfluß auch für die entgegengesetzte Reaktion, die Einführung von Kohlendioxyd in mehrwertige Phenole, feststellen lasse.

Bekanntlich ist es Brunner und Senhofer² gelungen, durch Behandlung von Phenolen mit Alkalibicarbonaten und Wasser bei höheren Drucken zu Polyoxymonocarbonsäuren, bei Resorcin auch zu geringen Mengen einer Dioxyptalsäure zu gelangen. Brunner³ konnte dann unter Verwendung von Glycerin als Lösungsmittel schon bei gewöhnlichem Druck Polyoxymonocarbonsäuren und teilweise auch Polyoxydicarbonsäuren erhalten.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 365; 36, 299.

² Wiener Akademieberichte, 80, II, 504 (1879). Monatshefte für Chemie, 1, 468; 2, 448 und 458.

³ Festschrift Adolf Lieben, p. 516 u. f.

Gelegentlich einer Untersuchung über Gallocarbonsäure hatten ferner Hugo Voswinckel und Fritz de Weerth¹ die Beobachtung gemacht, daß sich diese aus Gallussäure durch Erhitzen mit Kalium- oder Natriumbicarbonat im geschlossenen Rohre in guter Ausbeute darstellen lasse.

Ich trachtete nun zunächst festzustellen, inwieweit das Wasser bei der Reaktion zwischen Bicarbonaten und mehrwertigen Phenolen eine Rolle spiele.

Versuche unter gänzlichem Ausschluß von Wasser, Kaliumbicarbonat auf Phenole einwirken zu lassen, führten zunächst zu dem Ergebnis, daß bei gewöhnlichem Druck (es wurde dabei gleichzeitig ein Kohlendioxidstrom eingeleitet) von den zweiwertigen Phenolen nur Resorcin unter Bildung von Dioxibenzoessäuren (β - und γ -Resorcylsäure²) reagiert, während von den dreiwertigen sich das Pyrogallol in eine Trioxybenzoensäure (Pyrogallolcarbonsäure³) überführen ließ. Phloroglucin und Oxyhydrochinon reagieren bei gewöhnlichem Druck in wässriger Lösung vollkommen analog mit Bicarbonaten wie Pyrogallol, es genügte demnach die Feststellung des Reaktionsverlaufes bei Abwesenheit von Wasser für Pyrogallol.

Wird das Erhitzen mit Kaliumbicarbonat im geschlossenen Rohr, also unter höherem Druck vorgenommen, so erhält man bei genügend hoher Temperatur ausschließlich die Dicarbonsäuren der Phenole in hervorragender Reinheit und fast quantitativer Ausbeute. Es ist demnach vollkommen überflüssig, zur Herstellung dieser Säuren von den kostspieligen Monocarbonsäuren auszugehen. Resorcin liefert unter diesen Verhältnissen die α -Resodicarbonsäure von Senhofer und Brunner,⁴ während die β -Resodicarbonsäure aus α -Resorcylsäure (3, 5-Dioxybenzoensäure) durch Erhitzen mit Kaliumbicarbonat erhalten werden kann. Substitution von Wasserstoff im Benzolkern

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, 45, 1242. (Ich war auf diese Literaturstelle nach Abschluß dieser Arbeit von der Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen aufmerksam gemacht worden.)

² 2, 4- und 2, 6-Dioxybenzoensäure.

³ 2, 3, 4-Trioxybenzoensäure.

⁴ Wiener Akademieberichte 1879, 80.

hebt unter Umständen die Möglichkeit der Einführung zweier Carboxylgruppen auf; so liefert Orcin die Monocarbonsäure (Paraorsellinsäure). Das nähere Studium des Einflusses von Substitution im Benzolkern auf diese Reaktion ist Gegenstand einer eigenen Untersuchung, die derzeit noch nicht abgeschlossen ist.

Besonders einladend war es zu untersuchen, ob sich die Reaktion auch auf die Naphtalinreihe übertragen lasse, da Dioxynaphtalindicarbonsäuren bisher nur in sehr geringer Zahl bekannt und nur auf umständliche Weise oder in sehr schlechter Ausbeute erhältlich sind. Es wurden im ganzen sechs Dioxynaphtaline in den Kreis der Untersuchung einbezogen, aber nur das 1,5-Dioxynaphtalin lieferte ein positives Resultat.

Aus diesem kann, und zwar in glänzender Ausbeute, eine bisher unbekannte Dicarbonsäure erhalten werden. Da sie technisch verwertbar erscheint, wurde ihre Darstellung durch Deutsches Reichspatent 12 *q*, 30 *H* 67732 geschützt.

Das 1,6-Dioxynaphtalin gab eine Monocarbonsäure,¹ die Einführung einer zweiten Carboxylgruppe gelang aber nicht.

Erwähnt möge noch werden, daß in allen genannten Fällen nur mit Kaliumbicarbonat gute Resultate erzielt werden konnten; nur Resorcin lieferte auch mit Natriumbicarbonat halbwegs größere Mengen an Säuren.

Um den Einfluß des Wassers auf die Bildung der Dicarbonsäuren zu studieren, wurde Hydrochinon mit Kaliumbicarbonat und steigenden Wassermengen auf die für die Bildung der Dicarbonsäuren nötige Temperatur erhitzt. Schon bei sehr geringen Mengen Wasser war die Reingewinnung der Dicarbonsäure sehr erschwert; halbwegs größere Mengen führten zur Bildung dunkler Produkte, die der Aufarbeitung die größten Schwierigkeiten bereiteten und nur noch minimale Säuremengen lieferten.

Eine weitere Reihe von Versuchen beschäftigte sich damit, den Einfluß indifferenten Lösungsmittel auf die Reaktion

¹ Für die Erzielung besserer Ausbeuten erwies sich hier der Zusatz von Pottasche als zweckmäßig.

festzustellen. Eine Wiederholung der Versuche Brunners, betreffend die Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel, bestätigte dessen Angaben, nur gelang es mir nie, die von ihm angeführten Ausbeuten zu erzielen.¹ Für die Herstellung der Dicarbonsäure des 1,5-Dioxynaphtalins erwies sich laut Mitteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik die Verwendung von Trichlorbenzol als Lösungsmittel besonders vorteilhaft, wobei weniger eine Erhöhung der Ausbeute als eine bequemere Arbeitsweise unter Benutzung von Rührautoklaven erzielt wird.

Da Amidokörper der aromatischen Reihe aus den Polyoxybenzoesäuren beim Erhitzen besonders leicht Kohlendioxyd abspalten, wurde ferner untersucht, welchen Einfluß diese als Lösungsmittel auf die Einführung von Kohlendioxyd ausüben. Es zeigte sich dabei, daß aus Resorcin beim Kochen mit Anilin und Kaliumbicarbonat nicht nur β - und γ -Resorcylsäure, sondern auch größere Mengen von α -Resodicarbonsäure gebildet werden, obwohl diese Säuren beim Kochen mit Anilin sehr leicht Kohlendioxyd abspalten. Noch besser ist die Ausbeute an Resodicarbonsäure beim Erhitzen mit Kaliumbicarbonat und Diphenylamin. Brenzkatechin und Hydrochinon gaben unter diesen Bedingungen keine Carbonsäuren, hingegen lieferte Pyrogallol größere Mengen Pyrogallolcarbonsäure; es war hier demnach bloß 1 Molekül CO_2 eingetreten. Die Verwendung von Cetylalkohol, dessen Siedepunkt sogar noch höher liegt als der des Diphenylamins, als Zusatzstoff ermöglichte ebenfalls die Einführung zweier Carboxylgruppen in das Resorcin, doch war die Ausbeute an reiner Resodicarbonsäure wesentlich geringer als bei Diphenylamin. Es scheint demnach doch nicht nur der Einfluß der Temperatur, sondern auch ein spezifischer Einfluß des Zusatzstoffes vorzuliegen. Jedenfalls werden aber die besten Ausbeuten an Dicarbonsäuren beim Erhitzen mit trockenem Kaliumbicarbonat erzielt, wobei es manches Mal mit Rücksicht auf die praktische Durch-

¹ Voswinckel und de Weerth hatten übrigens die gleiche Beobachtung bezüglich der Ausbeute gelegentlich der Darstellung von Gallocarbonsäure gemacht.

führung der Reaktion zweckmäßig sein kann, gewisse in-differente Lösungsmittel zuzusetzen.

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von trockenen Bicarbonaten auf mehrwertige Phenole bei höherer Temperatur

a) Bei gewöhnlichem Druck.

1. Resorcin. 10 g Resorcin wurden mit 20 g trockenem Kaliumbicarbonat feinst verrieben und 8 Stunden im Glas-kolben unter Durchleiten von Kohlendioxyd auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert und der Rückstand (7 $\frac{1}{2}$ g) abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser konnten daraus 4 $\frac{1}{2}$ g reine β -Resorcylsäure und $\frac{1}{2}$ g reine γ -Resorcylsäure erhalten werden, der Rest bestand aus dem auf diesem Wege nicht trennbaren Gemisch beider Säuren.

Anwendung höherer Temperatur (140°) lieferte ebenfalls das Gemisch beider Säuren, doch war die Ausbeute an reinen Verbindungen wesentlich schlechter, da das Reaktionsprodukt schon ziemlich stark gefärbt war.

2. Brenzkatechin. 10 g Brenzkatechin mit 20 g Kalium-bicarbonat analog wie bei Resorcin 6 Stunden auf 140° er-hitzt, gaben eine dunkle Masse, die nach dem Behandeln mit Salzsäure einen dunklen, in Kalilauge und auch den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlöslichen Rück-stand gab. Die Bildung einer Dioxybenzoesäure konnte nicht festgestellt werden.

3. Hydrochinon blieb beim Erhitzen mit Kalium-bicarbonat selbst bis zur beginnenden Sublimation vollkommen unverändert.

4. Pyrogallol. 10 g Pyrogallol mit 20 g Kaliumbicarbonat 4 Stunden auf 115° erhitzt, lieferten bei analoger Verarbeitung des Reaktionsproduktes wie bei Resorcin über 2 g chemisch reine Pyrogallolcarbonsäure (identifiziert durch Schmelzpunkt und Eisenreaktion). Höhere Temperatur (130°) lieferte schlech-tere Ausbeute an Säure.

b) Bei höherem Druck (Einschlußrohr).

1. Brenzkatechin. 10 g Brenzkatechin wurden mit 20 g Kaliumbicarbonat 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt. Der Rohriinhalt hinterließ beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure einen dunkelgrauen Rückstand A, der nach dem Umkrystallisieren aus mäßig verdünntem Alkohol in breiten farblosen Nadeln krystallisierte, die eine blaue Eisenreaktion gaben und über 300° unter Gasentwicklung schmolzen. Die Verbindung wurde zur Identifizierung in das Baryumsalz übergeführt, dessen Analyse folgende Werte lieferte:

1. 0·3002 g gaben bei 170° 0·0352 g Wasser ab.
2. 0·2650 g bei 170° getrocknetes Salz gaben 0·1840 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

Gefunden: 1. H₂O: 11·7; 2. Ba: 40·9.

Berechnet: C₈H₄O₆Ba+H₂O: 11·9⁰/₁₀ H₂O: C₈H₄O₆Ba: 41·2⁰/₁₀ Ba.

Es war demnach Brenzkatechindicarbonsäure entstanden.

Ausbeute: 8 g reine Säure.

Das Filtrat von A wurde ausgeäthert; es enthielt eine kaum nennenswerte Menge von Brenzkatechinorthocarbonsäure und etwas Brenzkatechin.

2. Resorcin. 10 g Resorcin wurden mit 20 g Kaliumbicarbonat 2 Stunden auf 180° erhitzt; die weitere Verarbeitung erfolgte wie bei Brenzkatechin. Ergebnis: 7 g reine α-Resodicarbonsäure und etwas β-Resorcylsäure (festgestellt durch Schmelzpunkt und Eisenreaktion).

3. Hydrochinon. 10 g Hydrochinon wurden mit 20 g Kaliumbicarbonat 5 Stunden auf 200° erhitzt und das Reaktionsprodukt wie vorhin weiter verarbeitet. Es wurden über 8 g einer in prächtigen Nadeln krystallisierenden Säure erhalten, die 1 Molekül Kystallwasser enthielt.

0·3561 g lufttrockene Substanz gaben bei 105° 0·0309 g H₂O ab.

In 100 Teilen:

Gefunden: H₂O: 8·5; C₈H₆O₆+H₂O: Berechnet: H₂O: 8·3.

Beim Esterifizieren der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure wurde ein in gelben Prismen kristallisierender Ester erhalten, dessen alkoholische Lösung hellblau fluoresziert und eine grüne Eisenreaktion gibt; der Schmelzpunkt liegt bei 133° . Die Säure war demnach Hydrochinondicarbonsäure; nebenbei war auch noch etwas Gentisinsäure (durch Schmelzpunkt und Eisenreaktion nachgewiesen) entstanden.

Höhere Temperatur (260 bis 270°) machte die Ausbeute an Hydrochinondicarbonsäure fast quantitativ, dagegen bewirkte schon Zusatz von 1 cm^3 Wasser zu den oben angegebenen Mengen von Hydrochinon und Bicarbonat Dunkel-färbung, 3 cm^3 Wasser machten die Reingewinnung von Säure fast unmöglich.

4. Pyrogallol. 10 g Pyrogallol + 20 g Kaliumbicarbonat, 4 Stunden auf 200° erhitzt, gaben bei analoger Behandlung des Reaktionsproduktes wie in den früheren Fällen blendend weiße, verfilzte Nadeln einer Säure vom Schmelzpunkt 281° und grünbrauner Eisenreaktion.

$0\cdot3862\text{ g}$ lufttrockene Substanz gaben bei 110° $0\cdot0780\text{ g}$ H_2O ab.

In 100 Teilen:

Gefunden: H_2O : $20\cdot2$; $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ berechnet H_2O : $20\cdot2$.

Es war also Gallocarbonsäure entstanden; Ausbeute fast quantitativ.

5. Orcin. 5 g Orcin wurden mit 10 g Kaliumbicarbonat 5 Stunden auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt lieferte nach analoger Behandlung wie in den früheren Fällen eine Säure, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol lange strohgelbe Nadeln lieferte, die unter Schäumen gegen 170° schmolzen und eine blaue (mit einem Stich ins Violette) Eisenreaktion gaben. Das Baryumsalz lieferte bei der Analyse folgende Werte:

1. $0\cdot2386\text{ g}$ lufttrockenes Salz gaben bei 180° $0\cdot0413\text{ g}$ H_2O ab.

2. $0\cdot1973\text{ g}$ bei 180° getrocknetes Salz gaben $0\cdot0983\text{ g}$ BaSO_4 .

In 100 Teilen:

Gefunden: 1. H_2O $17\cdot3$; 2. Ba $29\cdot3$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Ba} + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ber. H_2O : $17\cdot3$; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Ba}$, ber. Ba $29\cdot2$.

Es war demnach Paraorsellinsäure gebildet worden.

Auch beim Erhitzen auf 260° konnte noch eine größere Menge reiner Paraorsellinsäure erhalten werden, obschon die Reingewinnung etwas erschwert war.

6. α -Resorcylsäure. 5 g α -Resorcylsäure wurden mit 10 g Kaliumbicarbonat 6 Stunden auf 260° erhitzt. Das Reaktionsprodukt hinterließ nach Behandlung mit Salzsäure ein sandiges Pulver, das aus warmem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert wurde. Man erhält so breite farblose Blättchen oder kugelige Drusen, die bei $277^{\circ 1}$ unter Gasentwicklung schmelzen und eine blauviolette Eisenreaktion geben.

0.1019 g bei 115° getrocknete Substanz gaben 0.0320 g H_2O und 0.1833 g CO_2 .

In 100 Teilen:

Gefunden: H 3.5, C 49.0; $C_8H_6O_6$, berechnet: H 3.0, C 48.5.

Es war demnach eine Dioxybenzoldicarbonsäure entstanden, und zwar wie die Eisenreaktion zeigt, β -Resodicarbonensäure.

7. 1,5-Dioxynaphtalin. 5 g 1,5-Dioxynaphtalin wurden mit 10 g Kaliumbicarbonat 7 Stunden auf 230° erhitzt, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und abgesaugt. Es hinterblieb eine gelbe Masse, die sich in Sodalösung unter CO_2 -Entwicklung löst und auf Zusatz von Salzsäure als gelbe Gallerte ausfällt. Aus verdünntem Alkohol kann die Säure in gelben kugeligen Krystallaggregaten erhalten werden. Beim Erhitzen in der Kapillare tritt bei 290° Zersetzung ein, es bildet sich ein braunes Destillat und (bei sehr langsamem Erhitzen) bei 300° ist vollständiges Schmelzen zu beobachten.

¹ Brunner und Senhofer geben den Schmelzpunkt 255° an; trotzdem unterliegt es keinem Zweifel, daß tatsächlich β -Resodicarbonensäure vorliegt. Die Schmelzpunktsangaben dieser Oxy Säuren weichen häufig stark voneinander ab. B. und S. geben für α -Resodicarbonensäure den Schmelzpunkt mit 276° an. Errera fand 304° , ich 326° . Es hängt dies offenbar mit der leichten Zersetzlichkeit der Säuren zusammen, infolge deren sehr leicht Verunreinigung mit den Zersetzungsprodukten eintritt.

Die Säure ist in Wasser fast unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

0·2798 g bei 110° getrocknete Substanz gaben 0·0831 g H₂O und 0·5954 g CO₂.

In 100 Teilen:

Gefunden: H 3·3, C 58·1; C₁₂H₆O₆, ber.: H 3·3, C 58·1.

Es war demnach eine Dioxynaphtalindicarbonsäure entstanden. Die alkoholische Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung.

Baryumsalz. Das Salz wurde durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt; es schied sich aus der heißen Lösung in schmalen, gelblichen Blättern aus.

1. 0·2340 g lufttrockenes Salz gaben bei 170° 0·0291 g H₂O ab.

2. 0·2049 g bei 170° getrocknetes Salz gaben 0·1235 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

1. Gefunden: H₂O 12·4; C₁₂H₆O₆Ba + 3H₂O, ber.: H₂O 12·4.

2. Gefunden: Ba 35·4; C₁₂H₆O₆Ba, ber.: Ba 35·8.

Calciumsalz. Dieses Salz wurde aus dem Ammoniumsalz durch Umsetzung mit Calciumchlorid als kristallinischer Niederschlag erhalten.

1. 0·1510 g lufttrockenes Salz gaben bei 190° 0·0414 g H₂O ab.

2. 0·1096 g bei 190° getrocknetes Salz gaben 0·0536 g CaSO₄.

In 100 Teilen:

1. Gefunden: H₂O 27·4; C₁₂H₆O₆Ca + 6H₂O, ber.: H₂O 27·4.

2. Gefunden: Ca 14·4; C₁₂H₆O₆Ca, ber.: Ca 14·0.

Silbersalz. Als weißer Niederschlag durch Fällung der Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat erhalten.

0·2158 g getrocknetes Salz (kein Krystallwasser) gaben 0·1300 g AgCl.

In 100 Teilen:

Gefunden: Ag 45·4; C₁₂H₆O₆Ag₂, ber.: Ag 46·7.

Ammoniumsalz. Die heiße ammoniakalische Lösung der Säure scheidet beim Erkalten das Ammoniumsalz in

schönen Nadeln aus. Die Zusammensetzung des Salzes ergab sich aus der Analyse des Calciumsalzes, das aus ihm dargestellt wurde.

Von den Eigenschaften der Säure sei noch angeführt, daß die Lösungen der Alkalisalze blaue Fluoreszenz zeigen und sehr leicht ausgesalzen werden.

Sowohl die freie Säure als auch die Alkalisalze lassen sich auf der Wollfaser¹ fixieren; bei nachfolgender Behandlung mit Chromsäure oder Chromaten werden dann braune Töne von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften erzeugt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß es sich für die Darstellung der Säure als vorteilhaft erwiesen hat, die Reaktion bei Gegenwart eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie Trichlorbenzol, Nitrobenzol, zweckmäßig unter Rühren vorzunehmen.

8. 1,6-Dioxynaphtalin. 5 g 1,6-Dioxynaphtalin wurden mit 4 g Pottasche und 10 g Kaliumbicarbonat 5 Stunden auf 180° erhitzt. Der harte Rückstand wurde mit Salzsäure verrieben, abgesaugt und das ungelöst gebliebene durch Sodalösung in Lösung gebracht; aus dieser Lösung schied Salzsäure eine gelbe Substanz aus, die aus heißem Wasser in sternförmig gruppierten, schmalen Prismen erhalten wurde.

1. 0·2160 g Substanz (über Schwefelsäure im Exsikkator) gaben bei 110° 0·0089 g H₂O ab.

2. 0·2071 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·0751 g H₂O und 0·4912 g CO₂.

In 100 Teilen:

1. Gefunden: H₂O 4·1; C₁₁H₈O₄ + 1½ H₂O, ber.: H₂O 4·2.

2. Gefunden: H 4·1, C 64·7; C₁₁H₈O₄, ber.: H 4·0, C 64·7.

Es war demnach eine Dioxynaphtalinmonocarbonsäure entstanden.

Die Säure ist in kaltem Alkohol und Eisessig leicht löslich, in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich. Benzol löst nur Spuren. Zum Krystallisieren eignet sich am besten heißes Wasser oder verdünnter Alkohol.

¹ Mitteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.

Die Säure schmilzt bei 200° unter Schäumen und gibt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Baryumsalz. Durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat hergestellt. Es krystallisiert aus heißem Wasser in fast farblosen Nadeln, die 8 Moleküle Krystallwasser enthalten.

1. $0\cdot3085\text{ g}$ lufttrockenes Salz gaben bei 130° $0\cdot0644\text{ g}$ H_2O ab.
2. $0\cdot1274\text{ g}$ lufttrockenes Salz gaben $0\cdot0434\text{ g}$ BaSO_4 .
3. $0\cdot2441\text{ g}$ bei 130° getrocknetes Salz gaben $0\cdot1050\text{ g}$ BaSO_4 .

In 100 Teilen:

1. Gefunden: H_2O $20\cdot9$; $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Ba} + 8\text{H}_2\text{O}$, ber.: H_2O $21\cdot0$.
2. Gefunden: Ba $20\cdot0$; $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Ba} + 8\text{H}_2\text{O}$, ber.: Ba $20\cdot0$.
3. Gefunden: Ba $25\cdot3$; $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Ba}$, ber.: Ba $25\cdot3$.

Wird das 1,6-Dioxynaphtalin mit Kaliumbicarbonat allein erhitzt, so ist die Reindarstellung der Säure schwieriger.

Höhere Temperaturen (260°) lieferten dunkle Reaktionsprodukte, aus denen nichts Brauchbares gewonnen werden konnte.

Aus 1,4-, 2,3-, 2,6- und 2,7-Dioxynaphtalin konnten durch Erhitzen mit Bicarbonaten keine Säuren erhalten werden.

B. Einwirkung von trockenen Bicarbonaten auf mehrwertige Phenole bei Gegenwart von aromatischen Amidokörpern.

a) Zusatz von Anilin.

Resorcin. 10 g Resorcin wurden mit 20 g Kaliumbicarbonat und 20 cm^3 Anilin 4 Stunden im Kohlendioxidstrom am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert, die Ausscheidung abgesaugt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden hellbraune Krystalle vom Schmelzpunkt 304° erhalten, die eine rote Eisenreaktion gaben.

0·2233 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·0652 g H₂O und 0·3996 g CO₂.

In 100 Teilen:

Gefunden: H 3·3, C 48·8; C₈H₆O₆, ber.: H 3·1, C 48·5.

Es war demnach α -Resodicarbonsäure entstanden; die Ausbeute war nur gering (2 g).

Aus dem sauren Filtrat von der α -Resodicarbonsäure konnte durch Äther etwas β -Resorcylsäure (identifiziert durch Schmelzpunkt und Eisenreaktion) gewonnen werden.

Die Anwendung von Natriumbicarbonat an Stelle des Kaliumsalzes lieferte keine nennenswerte Menge an Säure, hingegen wird durch Ersatz des Anilins durch *o*-Toluidin die Ausbeute scheinbar etwas erhöht.

Brenzkatechin und Hydrochinon lieferten bei analoger Behandlung keine Säuren.

b) Zusatz von Diphenylamin.

1. Resorcin. 10 g Resorcin wurden mit 20 g Kaliumbicarbonat und 20 g Diphenylamin im Kohlendioxidstrom 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit heißem Wasser behandelt, hierauf erkalten gelassen und abgesaugt. Das Filtrat lieferte nach dem Ansäuern eine Ausscheidung, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gelbliche Krystalle lieferte, die eine rote Eisenreaktion gaben und bei 308° schmolzen. Es war demnach α -Resodicarbonsäure entstanden. Ausbeute 5 $\frac{1}{2}$ g reine Säure. Der Mutterlauge der α -Resodicarbonsäure konnte durch Äther noch $\frac{1}{2}$ g β -Resorcylsäure entzogen werden.

Brenzkatechin und Hydrochinon lieferten auch bei Anwendung von Diphenylamin keine nachweisbaren Mengen von Säuren.

2. Pyrogallol. 10 g Pyrogallol wurden mit 20 g Kaliumbicarbonat und 20 g Diphenylamin 3 Stunden im Kohlendioxidstrom am Rückflußkühler erhitzt, das Reaktionsprodukt

¹ Durch wiederholtes vorsichtiges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol kann der Schmelzpunkt der α -Resodicarbonsäure auf 326° erhöht werden.

analog wie bei Resorcin aufgearbeitet. Es konnten so nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblose, schmale Prismen erhalten werden, die mit Eisenchlorid in großer Verdünnung eine blauschwarze, bei größerer Konzentration eine grünbraune Färbung gaben und bei 217° schmolzen.

0.2912 g bei 110° getrocknete Substanz gaben 0.0938 g H_2O und 0.5270 g CO_2 .

In 100 Teilen:

Gefunden: H 3.6, C 49.4; $C_7H_6O_5$, ber.: H 3.6, C 49.4.

Es war demnach Pyrogallolcarbonsäure gebildet worden.

Erwähnt sei, daß auch Phenol beim Kochen mit Diphenylamin und Kaliumbicarbonat eine allerdings sehr geringe Menge Salicylsäure lieferte.

C. Einwirkung von trockenem Kaliumbicarbonat auf Resorcin bei Gegenwart von Cetylalkohol.

10 g Resorcin wurden mit 20 g Kaliumbicarbonat und 20 g Cetylalkohol 4 Stunden im Kohlendioxydstrom am Rückflußkühler erhitzt, das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen und die Lösung angesäuert: die ausfallende Substanz schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 308° und gab sich hierdurch wie auch durch die rote Eisenreaktion als α -Resodicarbon-säure zu erkennen. Ausbeute $1\frac{1}{2}$ g reine Säure.
