

48. C. Böttiger: Ueber Sulfoparabrombenzoësäure und Sulfo-metabrombenzoësäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 3. Februar.)

Vor Karzem (diese Ber. VIII, 1587) theilte ich der Gesellschaft mit, dass ich von Neuem die Untersuchung der Sulfoparabrombenzoësäure beziehentlich ihres Verhaltens beim Schmelzen mit ameisen-saurem Natron aufgenommen hätte, um die bei diesem Vorgange entstehende Tricarbonsäure einem genaueren Studium zu unterziehen. Gleichzeitig erwähnte ich, dass eine bei diesem Processe entstehende, von mir schon früher beobachtete Säure, welche aus einem in Wasser sehr schwer löslichen Bariumsalz abgeschieden war, Terephthalsäure sei. Im Nachfolgenden erlaube ich mir Näheres mitzutheilen.

Nachdem die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure ange-säuert war, wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Es gelang mir eine ziemliche Menge Substanz zu gewinnen. Um die letzten Theile Aether und Wasser zu verjagen, erwärmt ich dieselbe in einer Porzellanschaale auf dem Wasserbade und bemerkte dabei die Sublimation grosser Krystallflitter, welche vollkommen sublimirter Benzoësäure glichen. Ohne weitere Reinigung verwendete Säure schmolz bei $118 - 119^{\circ}$ und erwies sich das Sublimat bei weiterem Studium als Benzoësäure. Um den grössten Theil dieser Säure zu entfernen, erwärmt ich das Säuregemenge unter ständigem Befeuchten mit Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade, bis ich das Weggehen der Ersteren nicht mehr wahrnehmen konnte. Hierauf verwandelte ich die rückständige Säure durch Uebersättigen mit Barytwasser und Einleiten von Kohlensäure in das Bariumsalz. Dem rückständigen kohlensauren Barium war eine kleine Menge terephthalsures Barium beigelegt. Zur Entfernung der Verunreinigungen wurde aus dem löslichen Salz die Säure abgeschieden und von Neuem, wie beschrieben, in das Bariumsalz verwandelt, die Lösung desselben auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand successive mit kleinen Mengen Wasser behandelt. Die gesammelte Lösung wurde auf dem Wasserbade concentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Es schied sich eine Menge zu Drusen vereiuigter Krystallnadelchen aus. Dieselben wurden von der Mutterlauge, welche nur noch wenig Salz enthielt, durch Filtration getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und analysirt.

0.7736 Grm. Salz verloren beim Erhitzen bis 150° 14.58 pCt.
H₂O.

Das getrocknete Salz enthielt 44.44 pCt. Barium.

Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich, dass das leicht lösliche Salz im Wesentlichen aus isophthalsaurem (dieses krystallisiert mit

$3\text{ H}_2\text{O}$ und verlangt 15.24 pCt. H_2O und 45.5 pCt. Ba) neben kleinen Mengen benzoësaurem Barium bestand. Die Analyse der Salze von anderen Darstellungen führten zu ähnlichen Zahlen. In der That bestätigte dieses auch das Verhalten der das Salz bildenden Säuren. Nach einmaliger Sublimation war sie in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem nach längerer Digestion löslich. Beim Erkalten der heißen Lösung schied sich die Säure in Form langer, haarfeiner Nadeln aus. Sie schmilzt vor der Sublimation und entsteht bei dem Processe in wesentlicher Menge.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass die Sulfoparabrombenzoësäure beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron eine Tricarbonsäure liefert, deren Salz bei der hohen Temperatur unbeständig, nach der Bildung zerfällt in isophthalsaures, terephthalsaures, „benzoësaures“ Salz. Die zu erwartende Tricarbonsäure wäre Trimellithsäure, deren Verhalten in dieser Richtung noch der Untersuchung bedurfte.

Ich habe früher hier erwähnt, dass das direct erhaltene rohe Säuregemisch (nach dem Entfernen der Benzoësäure) beim Kochen mit Wasser etwas Kohlensäure entwickelte, ebenso beim Kochen der Lösung des Bariumsalzes, neben einem organischen Salz, eine kleine Menge BaCO_3 abgeschieden wurde und daraus auf das Vorhandensein einer, wenn auch sehr kleinen Menge, unter diesen Umständen zerstzlichen Tricarbonsäure geschlossen. Dies scheint in der That auch der Fall zu sein, denn als ich eine kleine Menge roher Säure in eine Glasröhre einschloss und auf ca. 300° erhitzte, entwich beim Oeffnen der Röhre etwas Kohlensäure. Die Säure selbst war grösstentheils geschmolzen und überzog zum Theil die Röhrenwandungen in Form eines blättrigen Sublimats. Bei der Behandlung des Röhreninhals mit Wasserdampf gingen nur Spuren Benzoësäure über, im Rückstande war viel Isophthalsäure und etwas Terephthalsäure leicht nachweisbar.

Diese Ber. VII, 1781 habe ich erwähnt, dass ich beim Schmelzen der Sulfometabrombenzoësäure mit ameisensaurem Natron eine höchst geringe Menge einer Säure gewonnen hätte, welche ich nach den citirten Eigenschaften (unter Reserve) für Termesensäure hielt. Die bei der Sulfoparabrombenzoësäure gemachten Beobachtungen liessen mir diese Annahme noch unwahrscheinlicher vorkommen. Ich wiederholte daher mit dem letzten Rest (5 Grm.) von der früheren Untersuchung stammenden Säure den Schmelzversuch. Ausser grösseren Mengen Benzoësäure gelang es mir nur sehr wenig eine andere Substanz (nach den Eigenschaften wahrscheinlich Dicarbonsäure, jedoch nicht Phthalsäure) zu gewinnen, welche jedoch nicht das früher beschriebene Verhalten zeigte. Ich lasse daher die Natur jener Säure unentschieden (bei der Operation wurden aus 5 Grm. Säure 0.3 Grm. Benzoësäure ohne Zurechnung der unvermeidlichen kleinen Verluste

und etwa 0.05 Grm. bei hoher Temperatur unter theilweiser Schmelzung sublimirbarer Substanz gewonnen).

Diese Schmelzoperationen wurden sämmtlich bei sehr hoher Temperatur ausgeführt, da ich gefunden batte, dass die Ausbeute an Carbonsäuren bei niedriger Temperatur ganz minimal ist. Ich halte daher die Beschreibung des folgenden Versuchs nicht für überflüssig.

25 Grm. ameisensauren Natrons wurden in einer im Luftbade stehenden Silberschaale geschmolzen und in die nach dem Wasserverlust bleibende Flüssigkeit 7 Grm. trocknes sulfoparabrombenzoësaures Kalium eingetragen. Die nur anfangs etwas teigige Masse wurde umgerührt und allmälig erhitzt. Bei 280° war der Schaalinhalt vollständig trocken geworden. Eine kleine Probe entwickelte beim Uebergiessen mit etwas verdünnter Schwefelsäure nur Spuren schwefliger Säure, selbst dann, als jene Temperatur während einer Stunde constant erhalten wurde. Selbst bei längerem Erhitzen auf 300° , 320° und 360° entwickelte sich nur wenig mehr SO^2 . Erst weit über der genannten Temperatur, schätzungsweise $400-420^{\circ}$, wurde der Schaalinhalt wieder flüssig, er blähte sich auf und es fand lebhafte Blasenbildung statt. Auf dieser Temperatur wurde bei constantem Gasdruck $1\frac{1}{2}$ Stunde belassen, die Masse von Zeit zu Zeit umgerührt und herausgenommene Pröbchen mit Schwefelsäure geprüft. Die Entwicklung von SO^2 war immer eine sehr geringe. Nach Ablauf der genannten Zeit liess ich erkalten, löste den Schaalinhalt in Wasser und fügte Schwefelsäure zu. Es entwich SO^2 . Dieselbe wurde durch länger dauerndes Kochen der Flüssigkeit vollkommen verjagt und dann aus der erkalteten Lösung die Säure mit Aether ausgezogen. Während in den früher geschilderten Fällen beim Ansäuern der Schmelze ein Niederschlag aromatischer Säuren (neben etwas schwarzer Masse) erfolgte, war dies jetzt nicht der Fall und konnte beim Verdunsten des Aethers nur eine höchst geringe Menge Säuren gewonnen werden (0.02 Grm.). Dessenungeachtet gelang es, nach vorhergehender Sublimation (Benzoësäure war nicht vorhanden) Lösen des Sublimats in etwas Barytwasser, Abdampfen der Lösung zur Trockne und Aufnahmen des Rückstandes mit 2 Tropfen H_2O , ein Bariumsalz in Lösung zu erhalten, dessen Säure nach erfolgter Abscheidung und Behandeln mit siedendem Wasser, in den die Isoptalsäure so sehr charakterisirenden Nadeln krystallisierte. Sie schmolz vor der Sublimation. Neben kohlensaurem Barium blieb ein schwer lösliches Bariumsalz zurück, dessen Säure wahrscheinlich Terephitalsäure sein durfte.

Aus diesen Angaben erhellt, dass bei den angewandten substituirten Benzoësäuren der Umtausch der substituirenden Gruppen oder Elemente gegen NaOOC erst bei sehr hoher Temperatur erfolgt, d. h. wenn also gar kein ameisensaures Natron mehr vorhanden sein

kann, wobei entweder directe oder Zerstörung der Umtauschprodukte erfolgt.

In meinem früheren Bericht habe ich erwähnt, dass die Sulfo-para- und Sulfometabrombenzoësäure beim Schmelzen mit Kalihydrat eine und dieselbe Dioxybenzoësäure lieferten, zugleich die nämliche, welche Barth und Senhofer (A. Ch. Ph. 159, 217 und 164, 109) beim Schmelzen einer Disulfonybenzoësäure mit demselben Reagenz erhalten hätten. Die Säure ist verschieden von der Protocatechusäure und wird von den genannten Forschern in folgender Weise charakterisiert. Sie giebt mit Fe Cl_3 keine farbige Reaction, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und schmilzt über 220° unter Zersetzung. Als Produkt dieser Zersetzung erhielten sie einen gelben, von ihnen weiter untersuchten Körper und fanden, dass sich die Säure beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe löse und dass diese Lösung bei Zusatz von Wasser einen grünen, krystallinischen Körper ausscheide. Die Säure krystallisiert mit $1\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser. Die von mir erhaltene Säure stimmt in ihrem Verhalten mit diesen Angaben genan überein; es ist jedenfalls ein nur unwesentlicher Unterschied, dass sie erst bei $232-233^\circ$ schmilzt und dann jene Zersetzungerscheinung zeigt.

Die genannten Forscher haben sich auf verschiedene Weise bemüht, durch Zersetzung ihrer Säure zu einem Dioxybenzol zu gelangen. Auch mir gelang dies nicht beim Erhitzen des Kalksalzes meiner Säure mit Aetzkalk. Ich versuchte hierauf die Säure durch Erhitzen mit etwas H_2O in einer zugeschmolzenen Röhre zu zersetzen. Zu dem Ende erhitzte ich 8 Stunden auf $215-225^\circ$. (Um den Druck der etwa gebildeten Kohlensäure unschädlich zu machen, fand ich zweckmässig, in die Einschmelzröhren eine zweite mit vorher stark erhitztem Baryhydrat gefüllte Röhre einzuschachteln und im schräg stehenden Bomdenkasten zu erhitzen). In meinem Falle war dies jedoch überflüssig, denn beim Oeffnen der Röhre war zwar kein Druck wahrzunehmen, es hatte aber auch keine eigentliche Zersetzung stattgefunden. Bei öfters wiederholten Versuchen mit vollkommen reiner (vorher in geeigneter Weise von Spuren anhaftenden Bioxybenzols befreit) konnte jedesmal die Bildung eines Fe Cl_3 grün färbenden Körpers in höchst minimaler Menge beobachtet werden. Ich schied denselben in folgender Weise ab. Die Säurelösung wurde mit saurem kohlensauren Natron abgesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers zeigte der Rückstand den Geruch eines phenolartigen Körpers, sublimierte in kleinen Blättchen, schmolz jedoch schon bei 98° . Die wässrige Lösung ertheilte FeCl_3 eine intensiv grüne Färbung, welche beim Behandeln der ersteren mit etwas Ammoniak oder NaHCO_3 in violett umschlug.

Schon Barth und Senhofer machen in ihrer oben citirten Abhand-

lung darauf aufmerksam, dass beim Schmelzen ihrer Disulfovbenzoësäure mit KOH eine kleine Menge eines FeCl_3 grün färbenden Körpers entstehe. Das Nämliche findet auch bei meinen Schmelzoperationen statt. Ich habe diese Substanz gleichfalls zu isoliren gesucht und gefunden, dass sie genau die vorstehend beschriebenen Eigenschaften zeigt. (Obgleich die Menge dieses Körpers ein genaueres Studium nicht zuliess, glaube ich doch vermuthen zu dürfen, dass er identisch mit Brenzcatechin ist). —

Als ich die Dioxybenzoësäure mit KOH bei höherer Temperatur (250°) schmolz, konnte ich bei nachheriger Untersuchung keine (oder doch nur zweifelhafte Spuren) phenolartiger Körper finden, es scheint mir daher wahrscheinlicher, dass sich kleine Mengen der Disulfo- oder Sulfobromsäuren, während der Umsetzung ihrer substituierenden Glieder gegen (OH) unter Abspaltung von CO^2 zersetzen.

Diese Berichte VII, 1578 erwähnte ich bereits, dass bei der Sulforirung der Parabrombenzoësäure 2 Sulfosäuren entstehen, von welchen die eine ein schwer, die andere ein sehr leicht lösliches Bariumsalz liefert. Die das letztere Salz bildende Säure entsteht in sehr untergeordneter Menge und scheint identisch zu sein mit der schon von G. Weiss (A. Ch. Ph. 169, 28) erhaltenen, in dessen Säure die Sulfo-gruppe in der Orthostellung zum COOH zu stehen scheint, indem sie durch Oxydation aus β -Parabromsulfotoluol gebildet wird, welches seinerseits, nach der Eliminirung des Broms, „Orthotoluolsulfosäure“, beim Schmelzen mit KOH, wesentlich Salicylsäure liefert. (Hübner und Post, A. 169, 59.) Es ist immer eine schwierige und zugleich missliche Arbeit, eine quantitative Trennung zweier Substanzen, deren Eigenschaften nicht allzuweit aneinander liegen, vorzunehmen, um so mehr, wenn die eine dazu in sehr kleiner Menge vorhanden ist. Nichtsdestoweniger glaubte ich mich verpflichtet, diese Trennung, so weit möglich, zu bewerkstelligen. Zu dem Ende dampfte ich die Mutterlauge von ausgeschiedenen schwer löslichen Salz zur Trockne, erhitzte den Rückstand auf 160° unter ständigem Umrühren und Zerdrücken zur Staubtrockne, befeuchtete das Pulver mit etwas Wasser und knetete es mit demselben zum Brei, hierauf wurde die Masse auf ein Filter gegeben und mit etwas H_2O ausgewaschen. Mit der gewonnenen Lösung wurde dieselbe Operation noch einmal vorgenommen. Dergestalt konnte ich sicher sein, das leicht lösliche Salz (1—2 Grm.) ziemlich rein zu erhalten. Es wurde in das Kalisalz verwandelt und dieses mit etwa 2 Grm. Kalhydrat geschmolzen. Nach längerem Erhitzen wurde die Schmelze in etwas H_2O gelöst, mit Schwefelsäure eingesäuert, wobei viel SO^2 entwich. Die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verjagt. Es hinterblieb eine ziemliche Menge Säure und gelang es mit Hülfe von etwas Wasser leicht, dieselbe in 2 Anteile zu zerlegen. Die schwer lös-

liche Säure documentirte sich nach ihren Eigenschaften als die oben beschriebene Dioxybenzoësäure, deren Bildung wahrscheinlich eine Folge von beigemengtem schwer löslichem Barium- resp. daraus darstelltem Kaliumsalz; die nicht ganz reine, in H_2O ungemein leicht lösliche Säure färbt Eisenchlorid dunkel blauviolettt, löst sich in conc. Schwefelsäure beim Erwärmen und aus dieser Lösung wird durch Wasser nichts gefällt und zersetzt sich beim Schmelzen zwar auch, jedoch ohne Bildung eines gelben Sublimats. Aus später hervorleuchtenden Gründen halte ich es für geeignet, diese Sulfonylbenzoësäure von Neuem darzustellen, indem die daraus entstehende Dioxybenzoësäure noch nicht bekannt zu sein scheint und Interesse erregt. Bei der Prüfung, ob in Folge des Schmelzens dieser Säure mit KOH eine kleine Menge Bioxybenzol gebildet worden sei, ergeben sich geringe Spuren, welche $FeCl^3$ vorübergehend blauviolett färbten.

Synthese der Bioxybenzoësäuren.

Bekanntlich hat vor Kurzem Kolbe gezeigt, dass bei Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium oder Phenolkalium verschiedene Oxybenzoësäuren erhalten werden können. Derselbe zeigte als Grund dieses Verhaltens die eigenthümlichen Wirkungen von Na und NaOH gegenüber K und KOH. Es lag nun nahe auch für die Bioxybenzole diese Reactionen zu wiederholen um zu Dioxybenzoësäuren, vielleicht auch zu Dioxydicarbonsäuren zu gelangen. Die complicirtere Natur der Bioxybenzole und das leichte Zerfallen der Dioxybenzoësäuren mahnen bei diesen Operationen zu besondrer Vorsicht.

Einstweilen studirte ich das Verhalten des Resorcins gegenüber verschiedenen Mengen NaOH und Kohlensäure, sowie in geschmolzenem Zustande als auch in Xylollösung gegen Na und CO^2 und bemerkte, dass mich letztere Methoden wahrscheinlich glatt zu den gewünschten Körpern führte. Die erste Methode führte mich zwar ebenfalls zu einer Säure, deren Eigenschaften, soweit bis jetzt verfolgt, nicht sehr einladend sind, in hauptsächlichster Menge aber zu einem rothbraunen Körper (wahrscheinlich Farbstoff), welcher sich kaum in Wasser, beim Erwärmen mit H^2O und Na^2CO^3 zu einer dunkelbraunen, prächtig grün fluorescirenden Flüssigkeit löst und aus derselben von Säuren in Flocken abgeschieden wird. Beim Kochen mit conc. HJ, sowie beim Schmelzen mit KOH scheint er keine Veränderung zu erleiden.

Ich behalte mir für das Resorcin den Ausbau der geschilderten Versuche, sowie weiterer gegenüber K und dessen Abkömmlinge vor.

Bonn, 2. Februar 1875.