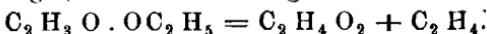
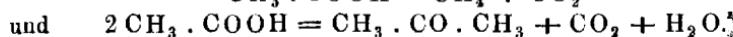
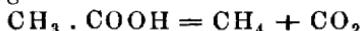


Durch eine etwas weniger als zur dunklen Rothgluth erhitzte eiserne Röhre geleitet, zerfällt der Essigäther vielmehr ziemlich glatt in Essigsäure, welche sich in der Woulfe'schen Flasche ansammelte, und in Aethylengas, welches in Brom geleitet ward.



Das Bromid ging fast vollständig zwischen 128 und 130° über und erstarrte bei 0° zu einer Krystallmasse, die bei 8—9° schmolz. Es zeigte also Eigenschaften, die über seine Natur keinen Zweifel liessen. 70 Gramm Essigäther lieferten mehr als 38 Gramm reines Aethylbromid.

Ward die Temperatur bis zur dunklen Rothgluth gesteigert, so traten ausserdem auf: Aceton, Kohlensäureanhydrid und ein brennbares, durch Brom nicht absorbirbares Gas, offenbar Methan. Bei dieser Temperatur zerfällt also die frei werdende Essigsäure weiter im Sinne der Gleichungen:




---

## 92. O. Emmerling und A. Oppenheim: Eine neue Hydroxybenzoësäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXIV; vorgetragen von Hrn. Oppenheim.)

Aromatische Säuren, welche Wasserstoff aufnehmen und also doppelte Bindungen im Benzolkern gelöst enthalten, kennen wir bisher nur in kleiner Anzahl. Die meisten derselben sind durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf die wasserstoffärmeren Säuren erhalten worden.

Auf ungewöhnlichem Wege bei der trocknen Destillation der Weinsäure haben Wislicenus und Stadnicki<sup>1)</sup> eine Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$  dem Schmelzpunkt 134° erhalten, der sie den Namen Pyrotitarsäure gegeben haben, eine Säure also, die zwei Wasserstoffe mehr enthält, als die Oxybenzoësäuren; und neuerdings hat Böttlinger<sup>2)</sup> eine Säure von derselben Zusammensetzung und fast demselben Schmelzpunkt (133°), durch Behandeln von Brenztraubensäure mit Baryt erhalten und unter dem Namen Uvinsäure beschrieben. Die Entstehung und die Schmelzpunkte können zu der Vermuthung führen, dass diese Substanzen identisch sind.

Eine Säure von derselben Zusammensetzung aber wesentlich anderen Eigenschaften haben wir durch Oxydation der Oxyuvitinsäure

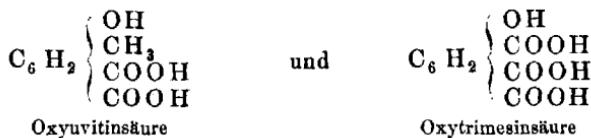
---

<sup>1)</sup> Wislicenus u. Stadnicki, Ann. Chem. Pharm. 146, S. 306.

<sup>2)</sup> Böttlinger, ebenda 172, S. 239.

erhalten, und zwar führte die Anwendung von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure und von übermangansaurem Kalium zu demselben Resultat.

Wir gingen von dem Wunsche und der Voraussetzung aus, dass die Oxyuvitinsäure in eine Oxytrimesinsäure übergehen werde, wie es den Formeln

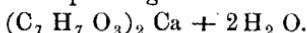


entsprechen würde. Die Reaction verläuft jedoch in anderem Sinne. Chromsäure giebt eine äusserst geringe Ausbeute der neuen Substanz. Eine bessere Ausbeute (etwa 10 pCt. der angewandten Oxyuvitinsäure) erhält man bei Anwendung von etwas mehr als der berechneten Menge  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  gelöst in 40 bis 60 Theilen Wasser, während die Oxyuvitinsäure in kohlensaurem Natron gelöst hinzugefügt wird. Die Oxydation findet bereits in der Kälte statt; durch kurzes, sehr gelindes Erwärmen wird sie vollendet. Da die neue Säure, welche durch Salzsäure oder Schwefelsäure (aber nicht durch Essigsäure) gefällt werden kann, in heissem Wasser löslich ist als die Oxyuvitinsäure und mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt, ist es leicht sie durch Umkristallisiren aus Wasser rein zu erhalten und ihre Reinheit zu constatiren. Sie krystallisiert in dünnen, farblosen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $274^{\circ} 5$  (corrigirt; gefunden  $273^{\circ}$ ). Bei stärkerem Erhitzen geht sie zum geringsten Theile unverändert über, sondern giebt ein klebriges Destillat. Mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung eine gelbe Fällung.

Die Analyse ergab sofort, dass sie nicht nur viel mehr Kohlenstoff enthält, als einer Oxytrimesinsäure, sondern selbst als der Oxyuvitinsäure entspricht. Es hatte sich also Kohlensäure abgespalten und der nächstliegende Schluss war, dass sich eine der drei Oxybenzoësäuren gebildet habe. Mit dieser Voraussetzung stehen auch die Kohlenstoffbestimmungen und die Metallbestimmungen ihres Kalk- und Silbersalzes einigermaassen im Einklange. Dagegen lassen die mit aller Schärfe ausgeführten Wasserstoffbestimmungen, ebenso wie die weiter unten folgenden Gründe diese Annahme absolut nicht zu. Wir behalten einer ausführlichen Mittheilung vor, die vollständigen Analysen der Salze anzuführen und beschränken uns hier darauf, drei Kohlenwasserstoffbestimmungen mitzutheilen, welche, wie man sehen wird, auf die Formel einer Hydrooxybenzoësäure  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$  mit Nothwendigkeit hinführen. Die Substanz der ersten Analyse ist mit Chromsäure, die der beiden anderen sind mit übermangansaurem Kali erhalten worden.

	Versuch			Theorie	
	1.	2.	3.	$C_7 H_8 O_3$	$C_7 H_6 O_3$
C	59.61	59.31	59.56	60.00	60.09
H	6.09	6.16	6.01	5.71	4.35

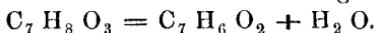
Das Kalksalz krystallisiert in wenig gefärbten kleinen Nadeln und enthält zwei Moleküle Krystallwasser, das bei  $160^{\circ}$  fortgeht. Seine (vollständige) Analyse entspricht genau der Formel



Das Silbersalz  $C_7 H_7 AgO_3$ , durch Fällung aus dem Kalksalz erhalten, ist wasserfrei und nicht ganz unlöslich in Wasser.

Von der Paraoxybenzoësäure, mit welcher die Eisenreaction dieser Säure übereinstimmt, unterscheidet sie sich durch ihren um  $64.5^{\circ}$  höheren Schmelzpunkt, sowie dadurch, dass sie weder selbst beim Erhitzen, noch dass ihr Kalksalz beim Erhitzen mit Kalk Phenol liefert.

Ihre Natur wird endlich durch folgende Beobachtung ausser Frage gestellt. Sie theilt mit der Uvinsäure das von Böttinger (a. a. O.) mitgetheilte Verhalten, beim Schmelzen mit Kali einfach Wasser abzuspalten und in Benzoësäure überzugehen:



Die Kalischmelze ward mit Schwefelsäure übersättigt und der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Aus dem Destillat nahm Aether Benzoësäure auf, die an ihrem charakteristischen Schmelzpunkte (gefunden  $119^{\circ}$ ) und ihrer Eisenreaction nicht nur, sondern auch durch Darstellung ihres Silbersalzes und eine der Theorie fast absolut entsprechende Silberbestimmung erkannt ward.

Wir haben uns bisher vergebens bemüht, in den Nebenprodukten der Oxydation der Oxyuvitinsäure eine Erklärung für den auffallenden Verlauf derselben zu finden. In der Mutterlauge haben wir nur Kohlensäure und wenig Oxalsäure; in dem Destillat der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit nur Essigsäure (durch Analyse des Silbersalzes) nachweisen können. Die Hydrooxybenzoësäure theilt also mit ihren Isomeren die Dunkelheit ihrer Entstehung. Wenn man etwa glauben wollte, dass die Oxyuvitinsäure selbst, aus welcher sie hervorgeht, zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als bisher in derselben angenommen werden, so würde man nicht nur mit den Analysen derselben und mit ihrer Bildung, sondern vor Allem auch mit ihrer leichten Zerlegung in Kohlensäure und Kresol in Widerspruch gerathen. Eine solche Annahme würde also die Thatsachen eher verdunkeln, als erhellen können.

Augenblicklich sind wir damit beschäftigt, durch das Studium der Einwirkung der Salpetersäure auf Oxyuvitinsäure, die Kenntniß ihrer Oxydationsprodukte zu vervollständigen.