

Hexaoxydiphenyl, welches mindestens in einem Benzolkerne die Pyrogallussäurestellung hat, und dessen Bildung man sich so erklären kann,

dass die Anhydridgruppe $\begin{array}{c} \text{--- C} \text{--- O} \\ | \\ \text{--- O} \end{array}$ durch H_2 und die eine der durch

den Austritt der Ketongruppe freiwerdenden Valenzen durch OH ersetzt wird. Wie gesagt, ist es nach den Reactionen noch wahrscheinlicher, dass die Hydroxyle auf die beiden Benzolkerne gleichmässig vertheilt sind. Die Möglichkeit allerdings ist nicht ausgeschlossen, dass sich an einem Benzolkerne vier, an dem anderen nur zwei befinden.

Fasst man die mitgetheilten Thatsachen und Erörterungen zusammen, so kann man die Ellagsäure als

Hexaoxydiphenylenketoncarbonsäureanhydrid bezeichnen.

Mit der endgiltigen Feststellung der relativen Stellung der Seitenketten in der Gallussäure ist dieselbe Frage auch für die Ellagsäure bis auf den Ort der Diphenylbindung erledigt.

Durch unsere Untersuchung ist hiemit auch die in unserer ersten Abhandlung über die Ellagsäure ausgesprochene Vermuthung einer unsymmetrischen Art der Condensation bei der Bildung von Ellagsäure aus Gallussäure erwiesen, während Rufgallussäure durch eine symmetrische entsteht.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium.

306. L. Barth und J. Schreder: Ueber die Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf aromatische Säuren.

[Der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 3. April 1879.]
(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verschiedenheit der Wirkung von Kali und Natron in höherer Temperatur auf gewisse aromatische Substanzen haben wir vor kurzer Zeit an einigen Beispielen gezeigt, welche das Phenol, das Resorcin und die Benzoltrisulfosäure betrafen. Der Eine von uns hatte vor mehreren Jahren Benzoëssäure mit schmelzendem Aetzkali behandelt und über die Resultate dieser Reaction berichtet, ebenso auch versuchsweise Paraoxybenzoëssäure in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen. Es schien nun von Interesse, zu erfahren, wie sich Natron bei dieser Reaction verhalten werde, und wir haben daher eine Anzahl aromatischer Säuren verschiedener Zusammensetzung derselben unterworfen. Aus unseren Versuchen ergibt sich, dass dabei in allen Fällen, wenigstens zunächst, dieselbe Zersetzung eintritt, die in der Abspaltung von Kohlensäure besteht, worauf dann allerdings, je nach der Natur des übrigbleibenden Körpers, weitere Reactionen erfolgen

können. Nur bei aromatischen Säuren mit längerer, carboxylierter Seitenkette scheint diese fast vollständig eliminirt zu werden.

Dieses Verhalten ist bemerkenswerth, weil schmelzendem Kali gegenüber die meisten aromatischen Säuren sich sehr beständig verhalten, speciell eine Abspaltung von Kohlensäure nur ganz vereinzelt beobachtet wurde.

Wir geben nun im Nachfolgenden die Beschreibung der einzelnen Versuche und bemerken nur, dass wir stets einen grossen Ueberschuss von Natronhydrat (acht- bis zehnfache Menge vom Gewichte der betreffenden Säure) verwendet haben, um dem Vorwurfe, es handle sich vielleicht um eine Art trockener Destillation, zu begegnen.

Benzoëssäure. Schmilzt man Benzoëssäure in der Silberschale mit Aetznatron, so schwimmt zunächst das gebildete benzoësaure Natron als weisse, krümlige Masse auf der Oberfläche des Natrons, allmählig wird das Ganze homogen und es beginnt ein sehr starkes Schäumen, so dass man das Erhitzen mässigen muss. Dabei beobachtet man, dass brennbare Dämpfe entweichen, die sich manchmal entzünden, ohne dass die Masse etwa dadurch Gefahr liefe, zu verkohlen, im Gegentheile, die Schmelze ist von Anfang bis zu Ende völlig weiss. Von Zeit zu Zeit trägt man Proben in verdünnte Schwefelsäure ein. Anfangs entstehen noch starke Ausscheidungen von krystallinischer Benzoëssäure, diese vermindern sich bei längerer Dauer des Schmelzens und hören endlich ganz auf. Jetzt unterbricht man den Versuch.

Beim Ansäuern der Schmelze nimmt man einen stechenden Geruch wahr, mit Aether lassen sich kaum Spuren von organischer Substanz extrahiren, die ganze Schmelze enthält überhaupt kaum nennenswerthe Mengen davon und man konnte glauben, es sei Alles zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Die Beobachtung, dass sich ein brennbarer Dampf entwickle, veranlasste uns aber den Versuch in einer eisernen, mit vorgelegtem Kühler verbundenen Retorte auszuführen. Dieselbe wird wegen des starken Schäumens nur bis zu einem Viertel mit dem Gemische von Benzoëssäure und Natronhydrat gefüllt und durch einen starken Brenner erhitzt. Zuerst geht etwas Wasser über, allmählig mischen sich demselben Oeltröpfchen bei, die sich vermehren und in der Vorlage als ölige, auf dem Wasser schwimmende Schicht ansammeln. Am Schlusse der Reaction, die bei 10 bis 15 g verwendeter Säure circa eine Viertelstunde dauert, beobachtet man auch in geringen Mengen das Auftreten von weissen Dämpfen. Beim Zerlegen des Apparates ist der Geruch nach Diphenyl bemerkbar. Das übergegangene Oel wird entwässert und auf dem Wasserbade destillirt. Es hinterbleibt eine geringe Menge fester Substanz, die sich als Diphenyl erwies, das flüchtige Oel zeigte den Siedepunkt und alle

Eigenschaften des Benzols. Die Ausbeute betrug 70—80 pCt. der theoretischen. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung in der Retorte vor sich geht, konnten wir nicht beobachten. Die Bildung von Diphenyl erklärt sich leicht durch den Umstand, dass die Benzoldämpfe mit den heissen Wänden der Retorte in Berührung kommen.

Trimellithsäure, in der Retorte wie Benzoëssäure behandelt, zeigt ganz ähnliche Erscheinungen; das übergehende Oel ist Benzol mit etwas Diphenyl. Die Ausbeute ist nicht so gut wie im vorigen Falle. Aus der angesäuerten Schmelze nimmt Aether etwas einer braunen, amorphen Materie auf.

Hydrozimmtsäure liefert ebenfalls vorzugsweise Benzol und etwas Diphenyl.

Zimmtsäure giebt auch als Hauptprodukt Benzol (über 50 pCt.) und sehr wenig eines höher siedenden Oels, dessen Natur nicht erforscht werden konnte. (Vielleicht Styrol?)

Salicylsäure, im Silbertiegel mit Natronhydrat erhitzt, zeigt bei circa 300° nach dem Ansäuern einer Probe schwachen Phenolgeruch, die sich ausscheidende Salicylsäure ist blendend weiss. Höher erhitzt schäumt die Masse und bei 340—355° findet, aber immer noch langsam, die Abspaltung von Kohlensäure statt. Man erkennt den Beginn der eigentlichen Reaction sehr deutlich daran, dass eine Probe, in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, nicht mehr Salicylsäure in Kristallflocken, sondern ein gelbbraunlich gefärbtes Oel ausscheidet, das nichts als Phenol ist. Aber die letzten Spuren von Salicylsäure sind auch bei dieser Temperatur sehr schwer in Phenol überzuführen, und wenn man die Schmelze sehr lange Zeit bei derselben erhält, so tritt Oxydation ein und die Ausbeute verringert sich. Wir erhielten so circa 50 pCt. Phenol, das aber noch etwas Salicylsäure enthielt. Besser wird die Ausbeute, wenn rasch und nur kurze Zeit höher erhitzt wird. Doch muss man natürlich auch hier sorgfältig Acht haben, dass nicht das gebildete Phenol weiterhin in der schon bekannten Weise verändert wird. Geringe Mengen von Oxydations- oder Condensationsprodukten bilden sich übrigens gewöhnlich beim Schmelzen von Oxy Säuren.

Oxybenzoëssäure. Zersetzt sich erst über 360°. Die Ausbeute an Phenol ist relativ gering (circa 40 pCt.), weil ein grosser Theil der Säure vollständig verbrannt wird.

Paraoxybenzoëssäure. Bleibt bei 355° noch vollständig unverändert. Nach Entfernung des Thermometers muss man noch ziemlich stark weiter erhitzen, bis die Reaction eintritt. Bis zu diesem Punkte bleibt die Schmelze weiss, dann färbt sie sich rasch braun und das nach dem Ansäuern ausgeschiedene Phenol ist sehr dunkel gefärbt.

Auch hier ist durch Oxydation ein beträchtlicher Verlust zu constatiren. Die Ausbeute an Phenol betrug kaum 40 pCt.¹⁾

Protocatechusäure. Zersetzt sich sehr langsam und ohne irgend einen deutlich markirten Uebergangspunkt zu zeigen bei 330 bis 350°. Auch nach längerem Schmelzen ist bei dieser Temperatur die Umsetzung nicht ganz vollendet und das gebildete Brenzcatechin enthält stets noch Protocatechusäure. Die Ausbeute ist schlecht, weil durch längeres Schmelzen Brenzcatechin, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, leicht verbrannt wird. Eine bessere Ausbeute (50–60 pCt.) erzielt man, wenn man die Schmelze bei höherer Temperatur rasch zu Ende führt. Doch sind auch hier Verluste durch gänzliche Oxydation unvermeidlich, und es bilden sich geringe Mengen von Nebenprodukten.

Dioxybenzoësäure. Diese Säure verändert sich bei 350° in der Natronschmelze noch nicht. Aber wenig über diese Temperatur erhitzt, tritt unter Schäumen die Reaction ein. Nach dem Ausschütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether erhält man 80–85 pCt. der theoretischen Ausbeute an Resorcin mit Spuren von Condensationsprodukten. Diese Reaction ist namentlich darum interessant, weil, wie bekannt, es bisher auf keine Weise gelungen war, Dioxybenzoësäure direct in das entsprechende Dihydroxylbenzol überzuführen. Erst vor kurzer Zeit hat dies der Eine von uns auf einem grossen Umwege möglich gemacht und daraus die symmetrische Constitution der Dioxybenzoësäure gefolgert. Die angeführte Reaction bietet für diese Ansicht eine willkommene Bestätigung.

Als wir bei den ersten Versuchen die Dioxybenzoësäure zu stark erhitzten, beobachteten wir in der ätherischen Lösung nach dem Verdampfen des Aethers eine reichliche Krystallisation, die in Wasser schwerer löslich war als Resorcin, und die durch ihre Eigenschaften, sowie durch die Analyse als Pbloroglucin erkannt wurde. Diese Thatsache war scheinbar überraschend, da die Dioxybenzoësäure eine der ersten aromatischen Säuren war, deren Verhalten in der Natronschmelze wir studirten, und wir damals noch nicht die Gesetzmässigkeit kannten, mit der die Abspaltung von Kohlensäure sich vollzieht. Im Hinblick darauf und auf die kürzlich mitgetheilte Umwandlung des Resorcins in der Natronschmelze ist sie aber leicht verständlich.

¹⁾ Wir müssen hier erwähnen, dass das aus Oxy- wie aus Paraoxybenzoësäure erhaltene Phenol eine mehr violette als blaue Farbenreaction mit Eisenchlorid zeigte. Dies rührt in beiden Fällen von einer Spur Salicylsäure her, die wir durch Ausschütteln des Phenols mit einer verdünnten, wässrigen Lösung von kohlensaurem Ammon entfernen konnten, deren Menge aber nur qualitative Reactionen gestattete. Die Bildung der isomeren Salicylsäure kann auf gleiche Weise interpretirt werden wie früher die Bildung von geringen Mengen Brenzcatechin in der Resorcin-Natronschmelze.

α -Dioxybenzoësäure. Diese Säure hat bekannter Maassen zuletzt Brunner aus Toluoldisulfosäure in reichlicher Menge erzeugt. Sie ist höchst wahrscheinlich mit der früher von Ascher dargestellten 1., 2., 4. Dioxybenzoësäure identisch. Ihr Barytsalz, mit Bimstein destillirt, giebt Resorcin. Einer freundlichen Privatmittheilung Hrn. Senhofer's entnehmen wir, dass sie in der Natronschmelze bei 286° reichlich (60 pCt.) Resorcin liefert, das an allen seinen Eigenschaften und durch die Analyse als solches erkannt wurde.

Gallussäure. Verändert sich, bei 340° längere Zeit mit Natronhydrat geschmolzen, nur zum Theile. Es entstehen Pyrogallussäure und ein krystallisirter Körper, der eine prachtvoll violette Farbenreaction mit Kalihydrat zeigt und auch seinem sonstigen Verhalten nach höchst wahrscheinlich ein Hexaoxydiphenyl ist. Da die Reaction bei der genannten Temperatur nur sehr träge im angedeuteten Sinne verläuft, sind Verluste durch vollständige Oxydation ziemlich beträchtlich.

Etwas bessere Resultate erhält man beim schnellen Schmelzen von Gallussäure. Die Bildung des Hexaoxydiphenyls konnten wir auch in der Natronschmelze der Pyrogallussäure constatiren. Die nähere Untersuchung dieser Reaction müssen wir aber auf später verschieben.

Phloretinsäure. Wir haben diese Säure mit längerer, carbonylirter Seitenkette deshalb gewählt, weil wir so vielleicht zum Phlorol zu gelangen hoffen konnten, dessen Verhältnisse noch nicht genau aufgeklärt sind. Die Reaction verlief erst bei einer Temperatur, die über dem Siedepunkte des Quecksilbers liegt, aber in anderer Weise. Die Seitenkette wurde bis zu Carboxyl oxydirt und man erhält in einem gewissen Stadium der Schmelze Paraoxybenzoësäure, die an ihren Eigenschaften, Krystallform, Schmelzpunkt und Krystallwassergehalt sicher erkannt wurde. Bei weiterem Schmelzen erhält man wie begreiflich, daraus gewöhnliches Phenol.

Hydroparacumarsäure. Bei 340° zeigt sich fast keine Einwirkung. Erhält man die Schmelze längere Zeit bei dieser Temperatur, so findet man nach dem Absättigen und Ausschütteln mit Aether grösstentheils unveränderte Säure, aber die Menge derselben ist wesentlich verringert und demgemäss ein Theil verbrannt. Bei stärkerem, kürzere Zeit andauernden Schmelzen erhält man Essigsäure und durch das Zwischenglied der Paraoxybenzoësäure Phenol. Die Reaction ist übrigens auch in diesem Falle mit grossen Verlusten verbunden und Nebenprodukte sind unvermeidlich.

Paracumarsäure. Schäumt anfangs in der Natronschmelze ungemein stark, so dass man mit dem Erhitzen sehr Acht geben muss, um ein Uebersteigen hintanzuhalten. Langsam, wenn die Temperatur über 300° steigt, beginnt der Schaum einzusinken, doch ist die Paracumarsäure noch fast vollkommen unverändert. Bei circa 340° hört das eigentliche Schäumen auf und man beobachtet nur die Entwick-

lung von kleinen Gasbläschen an der Oberfläche der klaren Schmelze, erhält man durch längere Zeit ($\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden) bei der angegebenen Temperatur, sättigt dann die Schmelze mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, so erhält man nach dem Verdampfen desselben eine krystallinische Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle sich hauptsächlich als Paraoxybenzoësäure mit etwas unzersetzter Paracumarsäure erwies. Ausbeute 55—60 pCt. Beim höheren Erhitzen zersetzt sich die Paraoxybenzoësäure wie oben angeführt.

Oxyterephthalsäure. Zersetzt sich bei 300—320° kaum, bei 340° unter gelinder Reaction fast quantitativ in Kohlensäure und in ein Gemisch von Salicylsäure und Oxybenzoësäure (80—90 pCt.), von denen die erstere weit überwiegt. Beim Weiterschmelzen erhält man natürlich Phenol.

Aus diesen Beispielen ist, wie schon eingangs erwähnt wurde, zu entnehmen, dass im Wesentlichen in der Natronschmelze die aromatischen Säuren unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt werden. Die Hoffnung, auf diesem Wege zu höher hydroxylirten Derivaten zu gelangen, wie dies bei einigen Phenolen möglich war, hat sich nicht erfüllt. Als Beitrag, die verschiedene Wirkung von Kali und Natron zu demonstrieren, schienen uns aber diese Beobachtungen mittheilenswerth. Wir werden nun auch eine Anzahl von Parallelversuchen in der Kalischmelze ausführen und darüber gelegentlich berichten.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium.

307. L. Barth und M. v. Schmidt: Ueber Derivate der α -Phenoldisulfosäure.

[Der k. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 3. April 1879.]
(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Auslösung eines Schwefelsäurerestes aus der Metabenzol-disulfosäure erhält man bekanntlich Phenolmetasulfosäure. Durch eine analoge Reaction war es dann Senhofer¹⁾ gelungen, aus der Benzoltrisulfosäure eine neue β -Phenoldisulfosäure und daraus eine Bihydroxybenzolmonosulfosäure zu erzeugen.

Zur selben Zeit schon hatten wir mit Erfolg die schon lange bekannte α -Phenoldisulfosäure in die Monosulfosäure eines zweiatomigen Phenols verwandelt, und Hr. Senhofer, der mit ähnlichen Versuchen beschäftigt war, hat uns freundlichst die weitere Verfolgung dieser Reaction überlassen.

¹⁾ Sitzb. d. Ak., Bd. LXXVIII, 1878.