

271. Ernst Täuber: Monosalicylsäureglycerinester.

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Mit Arbeiten über Salicylsäureglycerinester, welche praktische Ziele verfolgten, beschäftigt, habe ich eine irrthümliche Angabe in der Litteratur gefunden, die ich hierdurch berichtigen will.

Im Jahre 1877 hat C. Göttig¹⁾ als Monosalicylsäureglycerinester eine Substanz beschrieben, welche er beim Durchleiten von gasförmiger Salzsäure durch eine auf 100° erwärmte, gesättigte Lösung von Salicylsäure in Glycerin erhalten, und die sich als schweres Oel aus dem Reaktionsgemisch ausgeschieden hatte.

Später beschreibt Göttig²⁾ dieselbe Substanz, nach derselben Methode dargestellt, noch einmal, bezeichnet sie aber, ohne auf seine frühere Angabe Bezug zu nehmen, als Salicylsäuredichlorhydrinester.

Die letztere Auffassung ist, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe und wie auch leicht verständlich ist, vollkommen zutreffend. Der Dichlorhydrinester entsteht, wenn man nach den Angaben Göttig's arbeitet, in glatt verlaufender Reaction, ohne Nebenproducte. Er ist wohlcharakterisirt durch die Eigenschaft, sich aus dem Reaktionsgemisch in dem Maasse, wie er sich bildet, unlöslich, in Form eines schweren Oeles auszuscheiden.

In seiner ersten Mittheilung beschreibt Göttig die Verbindung als Oel, während es ihm später gelang, sie krystallisirt, vom Schmp. 50°, zu erhalten. Nichtsdestoweniger ergibt sich aus der Uebereinstimmung ihrer sonstigen Eigenschaften und ihrer Darstellungsweise die Identität der in beiden Fällen erhaltenen Producte mit aller Sicherheit, und die Verschiedenheit von dem von mir neuerdings dargestellten und weiter unten beschriebenen Monosalicylsäureglycerinester geht mit Gewissheit aus ihrer Unlöslichkeit in Glycerin, womit der Letztere in jedem Verhältniss mischbar ist, hervor.

Die Analyse, welche Göttig in seiner ersten Mittheilung anführt, ist unrichtig, das Product besitzt den für Dichlorhydrinester berechneten Chlorgehalt.

$C_{10}H_{10}O_3Cl_2$. Ber. Cl 28.51. Gef. Cl 28.32

Während also bei Anwendung von überschüssiger Salzsäure stets der Dichlorhydrinester der Salicylsäure erhalten wird, gelingt die Darstellung des wahren Monosalicylsäureglycerinesters ganz leicht, wenn man nur ganz geringe Mengen von Mineralsäuren auf

¹⁾ Diese Berichte 10, 1817 [1877].

²⁾ Diese Berichte 24, 508 [1891].

das Gemenge von Salicylsäure mit überschüssigem Glycerin einwirken lässt.

Man verfährt z. B. in folgender Weise:

100 g Salicylsäure, 300 g Glycerin und 12 g verdünnter, ca. 60-procentiger Schwefelsäure werden zusammen im Kolben 40 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. anfänglich, so lange noch keine vollständige Lösung eingetreten ist, unter öfterem Schütteln. Die erkaltete, klare Lösung wird mit ihrem doppelten Volumen Wasser vermischt und mit zerkleinerter Krystallsoda unter Rühren so lange versetzt, bis eben eine deutliche alkalische Reaction erkennbar wird. Die Lösung wird jetzt noch weiter verdünnt, etwa mit ihrem halben Volumen Wasser, wodurch sie stark getrübt wird, und dann mindestens 4 Mal mit je 150—200 ccm Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen schüttelt man einige Male mit sehr wenig Eiswasser durch und trocknet sie dann mit geglühtem Kochsalz. Man destillirt etwas mehr als die Hälfte des Aethers ab und lässt die zurückbleibende Lösung im bedeckten Gefäss, unter öfterem Umrühren, in Eiswasser stehen. Verfügt man schon über krystallisirten Ester, so giebt man einige Gramm davon zu der Lösung, wodurch die Krystallisation sehr gefördert wird. Ohne diese Anregung bereitet es gewöhnlich einige Schwierigkeiten, Krystalle zu erhalten.

$C_{10}H_{12}O_5$. Ber. C 56.60, H 5.66.

Gef. » 56.58, » 5.74.

Der reine Ester bildet weisse, mikroskopische Krystalle vom Schmp. 76°. Er ist in kaltem Wasser nur etwa zu 1 pCt., in heissem Wasser dagegen und in Alkohol ausserordentlich leicht löslich. In Aether und in Chloroform ist er ziemlich leicht, in Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in Petroleumäther schwer löslich. Mit Glycerin ist der Ester, zum Unterschied von dem Dichlorhydrinester, mischbar. Durch Alkalien und auch durch kohlensaure Alkalien wird er überaus leicht verseift; die Verseifung tritt schon dann ein, wenn man die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natrium- oder Kalium-Carbonat stehen lässt.

Berlin, Technologisches Institut der Universität.