

450. Alfred Einhorn und Hermann Pfeiffer: Ueber das Disalicylid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Von den Anhydriden der Salicylsäure sind am besten das Tetra- und Poly-Salicylid von Anschütz charakterisiert. Diese Verbindungen zeichnen sich von den übrigen Anhydroverbindungen der Salicylsäure, welche Anschütz in seiner Abhandlung: »Ueber Salicylidbildung«<sup>1)</sup>, zusammengestellt hat, durch ihre Krystallisationsfähigkeit vortheilhaft aus, während die anderen dort genannten Verbindungen, mit Ausnahme des Salicylids von H. Schiff, amorph sind. Die einheitliche Natur dieser amorphen Anhydride scheint uns übrigens nicht in allen Fällen sichergestellt zu sein, und bei der Wiederholung der Versuche von H. Schiff konnte aus seinem Salicylid, beim Umkristallisiren aus Chloroform, im Wesentlichen das Tetrasalicylidchloroform von Anschütz isolirt werden; es ist demnach dieses Salicylid, von welchem H. Schiff<sup>2)</sup> angiebt, dass es zum grössten Theil bei 195—200° schmilzt und sich dabei theilweise zersetzt, sodass es erst bei 220—225° vollständig flüssig wird, und dessen einheitliche Zusammensetzung Anschütz schon mit Recht angezweifelt hat, aus der Liste der chemischen Verbindungen zu streichen.

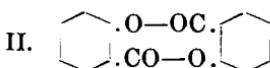
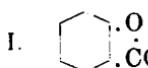
Die Anhydridbildung aus der Salicylsäure ist in der Mehrzahl der Fälle bisher in Gegenwart freier Säure vorgenommen worden, welche wir bei unseren Versuchen dadurch haben ausschliessen können, dass wir in Pyridinlösung arbeiteten. Einhorn und Hollandt<sup>3)</sup> haben gezeigt, dass bei der Einwirkung der molekularen Menge Phosgen auf die Lösung einer Säure und eines Phenols in Pyridin die acylierten Phenole entstehen. Bei diesem Process wirkt das Phosgen offenbar in erster Linie auf die Carboxylgruppe, und es war daher zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Phosgen auf in Pyridin gelöste Salicylsäure das Carboxyl vor dem Hydroxyl reagiren und sich in der ersten Phase der Reaction das bisher nicht zugängliche Salicylsäurechlorid bilden würde. Das scheint auch in der That der Fall zu sein; trotzdem ist es uns aber doch nicht gelungen, das Salicylsäurechlorid als solches oder an Pyridin gebunden abzuscheiden, wohl aus dem Grunde, weil es von der Base unter Abspaltung von Salzsäure zu leicht zersetzt wird. Wir hatten gehofft, bei dieser Reaction zum  $\beta$ -Lacton der Salicylsäure (I) zu gelangen,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 86.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 163, 220.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 301, 112.

statt dessen erhielten wir jedoch in prächtigen, prismatischen Nadeln die dimolekulare Verbindung, das Disalicylid (II).



Neben dieser Verbindung, von welcher nie mehr als etwa 12 pCt. des Gewichts der angewandten Salicylsäure erhalten werden, entsteht als Hauptproduct der Reaction ein Gemenge von amorphen Anhydriden der Salicylsäure, mit welchen wir uns nicht eingehender befasst haben.

Das Disalicylid ist wie das Tetra- und Poly-Salicylid von Anschütz in Soda und Natronlauge unlöslich und liefert beim Erhitzen mit Phenolen Salole.

Zur Herstellung des Disalicylids leitet man unter guter Eiskühlung in eine Lösung von 12 g Salicylsäure in 100 g Pyridin in etwa 1—1½ Stdn. 8.4 g Phosgen ein. Schüttelt man hierbei die Flüssigkeit eifrig, so bleibt sie farblos oder nimmt höchstens einen gelblichen Stich an, und es scheidet sich salzaures Pyridin ab. Lässt man die Reactionsmasse nun einige Tage stehen und trägt sie dann unter Eiskühlung in sehr verdünnte Schwefelsäure ein, so fällt ein weisses, amorphes Product aus, welches man mit Wasser auswässert, trocknet und in der Wärme in Eisessig auflöst. Nach einiger Zeit scheidet sich dann das mit geringen Mengen der amorphen Producte unreinigte Disalicylid ab, welches bei mehrmaligem Umkristallisiren aus Eisessig immer schwerer löslich und schliesslich noch aus Chloroform umkristallisiert wird; man erhält es dann in prismatischen Nadeln vom Schmp. 200—201°. Das Disalicylid destilliert unzersetzt und ist in Alkohol sehr schwer, besser in Benzol, Chloroform und Eisessig löslich. Von verdünnter Sodalösung und Natronlauge wird es nicht angegriffen, es sei denn, dass es mit letzterem Reagens mehrere Tage in Berührung bleibt.

0.161 g Sbst.: 0.414 g CO<sub>2</sub>, 0.052 g H<sub>2</sub>O. — 0.235 g Sbst.: 0.602 g CO<sub>2</sub>, 0.071 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.00, H 3.8.  
Gef. » 70.12, 69.87, » 3.58, 3.36.

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunkterniedrigung in Phenol und durch Siedepunktserhöhung in Benzol unter Anwendung des Landsberger'schen Apparates bestimmt.

0.494 g Sbst. in 10.227 g Phenol ergaben eine Depression von 1.21°. — 0.776 g Sbst. in 10.227 g Phenol ergaben eine Depression von 1.96°. — 0.5 g Sbst. in 18.7 g Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.25°.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. M 240. Gef. M 279, 271, 279.

Erhitzt man das Disalicylid mit der molekularen Menge Phenol einige Stunden auf ca. 200°, so erhält man Salol, welches über das

Natriumsalz isolirt wurde; analog wurde mit  $\beta$ -Naphtol das  $\beta$ -Naphtolsalol und mit Guajacol das Guajacolsalol erhalten, welches sich aus absolutem Alkohol in compacten, glänzenden Kryställchen vom Schmp.  $70^{\circ}$  abscheidet.

Die Methode, welche von der Salicylsäure zum Disalicylid geführt hat, lässt sich, wie Hr. Mettler auf Veranlassung des Einen von uns festgestellt hat, auch auf andere *o*-Oxysäuren der aromatischen Reihe übertragen und führt auch bei den Alkoholsäuren zu dimolekularen Anhydriden; so wurden aus den Kresotinsäuren das *o*-, *m*- und *p*-Dikresotid vom Schmp.  $231.5^{\circ}$ ,  $207.5^{\circ}$  und  $243.5^{\circ}$  und aus  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure, Mandelsäure und Benzilsäure die dimolekularen Anhydride vom Schmp.  $27.78^{\circ}$ ,  $240^{\circ}$  und  $196^{\circ}$  erhalten. Ueber diese Verbindungen soll im Zusammenhang demnächst berichtet werden.

---

**451. Bol. Miklaszewski und St. von Niementowski:**  
**Vergleichendes Studium der drei isomeren ( $\beta$ )-Amino-**  
**phenylbenzimidazole.**

(VII. Mittheilung zur Kenntniss der Anhydroverbindungen<sup>1)</sup> von  
 St. von Niementowski.)

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau am 7. Mai 1900.]  
 (Eingegangen am 13. August 1901.)

Im Anschluss an die letzthiu publicirte Mittheilung des Einen von uns über die neuen Arten der Anhydroverbindungen, in welcher verschiedene Derivate des ( $\beta$ )-*o*-Aminophenylbenzimidazols eingehend beschrieben wurden, war es von besonderem Interesse, nach derselben Richtung auch das ( $\beta$ )-*m*- und ( $\beta$ )-*p*-Aminophenylbenzimidazol zu erforschen, um, wie vorauszusehen war, den Gegensatz in den chemischen Eigenschaften dieser drei Basen und ihre Analogien mit den drei isomeren Phenylendiaminen hervortreten zu lassen. Jedoch auch durch andere Ursachen, zum Theil technischer Natur, wurde ursprünglich das nähere Studium dieser Körper angeregt; es sei hier nur auf die Möglichkeit des Directfärbens der Baumwolle durch die von den drei Aminophenylbenzimidazolen derivirenden Azofarbstoffe hingewiesen, eine Frage, welche im Momente der Aufnahme dieser Arbeit von Lauth<sup>2)</sup> nur angedeutet und grössttentheils noch unerledigt war, seit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 715 [1886]; 20, 1874 [1887]; 25, 860 [1892]; 30, 3062 [1897]; 31, 314 [1898]; 32, 1456 [1899].

<sup>2)</sup> Lauth, Bull. soc. chim. [3] 17, 619.