

In trockenem Zustand sind die Verbindungen ziemlich beständig, die Lösungen dagegen oxydieren sich rascher unter Ausscheidung von Wolframsäure-hydrat. Eine Verbindung des vierwertigen Wolframs ist gleichfalls dargestellt worden; sie scheint nach der empirischen Formel K_2WOHCl_5 zusammengesetzt zu sein. Sie krystallisiert in gut ausgebildeten quadratischen Tafeln, ihre wäßrige Lösung ist intensiv rotviolett gefärbt und weniger beständig als die der dreiwertigen Verbindungen.

Die weitere Untersuchung sowohl der hier beschriebenen als auch anderer hieraus erhaltener analoger Wolframverbindungen, ebenso eine systematische Untersuchung über die Reduktion der Wolframsäure in saurer Lösung, eventuell auch auf elektrolytischem Wege¹⁾, möchte ich mir vorbehalten.

Upsala, Universitätslaboratorium, Dezember 1912.

72. R. Wolffenstein und J. Zeltner: Zur Darstellung der Acetyl-salicylsäureester.

(Eingegangen am 10. Februar 1913.)

Die bekannte und sonst nie versagende Darstellungsweise von Äthylestern aus Säurechloriden und Äthylalkohol gelingt bei der Anwendung von Acetyl-salicylsäurechlorid und Äthylalkohol nicht. Wenn man nämlich dabei in gewohnter Weise verfährt und das Chlorid mit dem Äthylalkohol zusammenbringt, so scheint zwar zunächst äußerlich die Reaktion normal zu verlaufen, denn unter Erwärmung der Reaktionsmasse findet eine starke Salzsäureentwicklung statt. Bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes zeigt es sich aber, daß kein Acetyl-salicylsäureester entstanden ist.

Es wurden daher, um die Reaktion doch in die gewünschte Richtung zu leiten und zu dem Acetyl-salicylsäure-äthylester zu gelangen, die Versuchsbedingungen sorgfältigst gewählt und in erster Linie auf die strengste Reinheit der Ausgangsmaterialien Wert gelegt; indem vom Acetyl-salicylsäurechlorid ein ganz besonders scharf

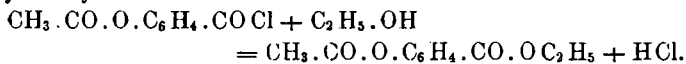
¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Während der Drucklegung wurde ich von Hrn. Prof. Dr. A. Rosenheim aufmerksam gemacht, daß er bereits seit mehreren Jahren mit der Elektroreduktion der Wolframsäure beschäftigt sei. Über seine ersten interessanten Resultate hat er schon 1909 auf dem Internat. Kongreß in London eine vorläufige Mitteilung gemacht. Da dieser Kongreßbericht aber nicht allgemein zugänglich ist, ist er leider meiner Aufmerksamkeit entgangen.

siedendes Produkt verwandt und der Äthylalkohol sorgfältigst über Bariumoxyd getrocknet wurde. Das Zusammenbringen der beiden Reagenzien geschah ferner unter den verschiedensten Bedingungen; das Chlorid (15 g) wurde mit und ohne Kühlung tropfenweise resp. auf einmal mit dem Äthylalkohol (6 ccm) versetzt, die Reagenzien blieben kürzer oder länger zusammenstehen ohne und mit nachträglichem Erwärmen, es wurden schließlich die Mengenverhältnisse der einzelnen Reaktionsprodukte geändert, aber der gewünschte Reaktionsverlauf war so nicht zu erreichen.

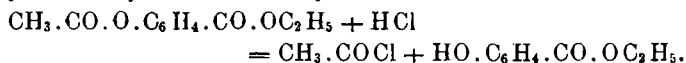
Bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte stellte es sich nun weiter heraus, daß hierbei der Salicylsäure-äthylester, Essigester, freie Salicylsäure und schließlich Salicylsäure-anhydride entstanden waren.

Die Verarbeitung der Masse geschah so, daß zunächst mit Soda neutralisiert wurde, um eventl. Salicylsäure bezw. Acetyl-salicylsäure, die aus unverändertem Acetyl-salicylsäurechlorid beim Versetzen mit der Sodalösung entstanden war, zu binden, und dann mit Äther oder mit niedrig siedendem Ligroin extrahiert wurde. Die Ligroinlösung nahm nun die verschiedenen Ester, den Essigester, den Salicylsäure-äthylester auf, die durch fraktionierte Destillation von einander leicht geschieden werden konnten. Das gebildete Salicylid wurde weder von der Sodalösung, noch vom Ligroin gelöst und ließ sich so isolieren.

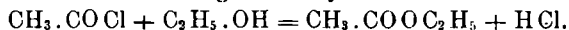
Alle die oben angegebenen Reaktionsprodukte, speziell der Salicylsäure-äthylester und der Essigester, stellen aber nun Abbauprodukte des Acetyl-salicylsäure-äthylesters vor, so daß die Reaktion anscheinend so verlaufen war, daß sich zwar in der ersten Phase der Reaktion tatsächlich der gesuchte Ester gebildet hatte, daß er aber dann unter dem Einfluß der gleichzeitig entstandenen Salzsäure wieder abgebaut und in die verschiedenen Produkte zerfallen war, die aus dem Reaktionsgemisch schließlich zu isolieren waren. Der ganze Reaktionsverlauf läßt sich nach dieser Anschauung etwa durch folgende Formelgleichungen verstehen: Zunächst bildet sich, wie oben angegeben, der Acetyl-salicylsäureester:



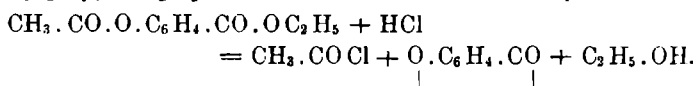
Dieser zerfällt dann unter der Einwirkung der Salzsäure in Salicylsäure-äthylester und Acetylchlorid:



Das so entstandene Acetylchlorid reagiert nun mit unverbrauchtem Alkohol und bildet den Essigsäure-äthylester:



Schließlich erleidet der Acetyl-salicylsäure-äthylester durch die freiwerdende Salzsäure nicht allein den oben angegebenen Zerfall, indem die Acetylgruppe losgelöst wird, sondern es kann durch die Einwirkung der Salzsäure sowohl die Acetylgruppe als auch die Äthoxylgruppe abgespalten werden, wodurch die Salicylide entstehen:



Das Entstehen aller dieser Reaktionsprodukte ist also auf die zersetzende Einwirkung der Salzsäure auf den Acetylsalicylsäureester zurückzuführen, und man müßte mit einem Schlage alle diese Nebenreaktionen vermeiden können, wenn man die Wirkung der Salzsäure aufhob, was in einfacher Weise durch ein salzsäurebindendes Mittel, wie z. B. Bariumcarbonat, Chinolin usw., sich ermöglichen lassen sollte.

Das gelang auch in der Tat. Versetzt man z. B. Acetyl-salicylsäurechlorid (7.5 g) mit Chinolin (6 g), kühlt das Gemisch zweckmäßig ab und fügt dann tropfenweise Äthylalkohol hinzu, so findet keine Salzsäureentwicklung statt. Bei einigem Stehen wird der Kolbeninhalt von ausgeschiedenem salzsaurem Chinolin fest, und nun erhält man durch Extraktion der Masse mit Äther und verdünnter Salzsäure in der Ätherlösung den gewünschten Acetylsalicylsäureester, der in gewohnter Weise isoliert alle Eigenschaften dieser Verbindung zeigt, die schon früher durch nachträgliche Acetylierung des Salicylsäure-äthylesters erhalten worden war.

Nachdem so mit dem Äthylalkohol, als dem am leichtesten esterifizierbaren Alkohol, die Reaktion studiert war, wurde dieselbe auf höhere Alkohole erweitert, und zwar sowohl auf einen sekundären, auf den *sek.* Trichlor-isopropylalkohol, wie auf einen tertiären, den *tert.* Trichlor-butylalkohol. Letzterer wurde aus dem Grunde gewählt, um die Gültigkeit der Reaktion bei diesem Alkohol, der beinahe schon Phenolcharakter hat, zu prüfen. Bei beiden Alkoholen zeigte sich nun das gleiche Bild, wie bei dem Äthylalkohol. Bei Vornahme der Reaktion mit dem Acetylsalicylsäurechlorid ohne Gegenwart salzsäurebindender Mittel traten nur die Zersetzungsprodukte des zu erwartenden Acetyl-salicylsäureesters auf, während bei Zuhilfenahme von salzsäurebindenden Mitteln der Reaktionsverlauf sich in gewünschtem Sinne vollziehen ließ. Besonders hervorzuheben ist noch, daß der Zusatz dieser salzsäurebindenden Mittel mit der bekannten Einhornschen Reaktion der Esterbildung in keinem Zusammenhange steht, denn bei der Einhornschen Reaktion werden Basen zugefügt zur Erleichterung der Esterbildung; hier aber wird, auch ohne den Zusatz säurebindender Mittel der Al-

kohol zur Esterbildung vollständig verbraucht, wie aus den Reaktionsprodukten hervorgeht, und der Zusatz der Basen geschieht nur, um den fertig gebildeten Ester vor weiteren Zersetzungen zu schützen.

Acetyl-salicylsäure-[trichlor-isopropyl]-ester. — Acetyl-salicylsäurechlorid (31.5 g) wird mit sekundärem Trichlor-isopropylalkohol (27 g) und Dimethyl-anilin (25.8 g), das in der gleichen Menge Benzol gelöst ist, versetzt und 2 Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt. Dann ist die Reaktion beendet; das gebildete Reaktionsprodukt wird mit Ligroin versetzt und mit verdünnter Salzsäure so lange ausgezogen, bis das Dimethylanilin vollständig extrahiert ist. Darauf wird die Ligroinlösung mit verdünnter Sodalösung zur Entfernung von überschüssiger Acetyl-salicylsäure extrahiert. Die Ligroinlösung, welche nun den gebildeten Ester in reiner Form enthält, wird verdunstet, wobei der Ester als fester Körper zurückbleibt, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Der Ester schmilzt bei ca. 65°. Bei den Versuchen, den Ester zu destillieren, zersetzt er sich, indem sich offenbar unter Abspaltung der Acetylgruppe Salicylsäure-anhydride bilden.

0.2021 g Sbst.: 0.3295 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 0.3165 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.2052 g Sbst.: 0.2758 g AgCl. — 0.2515 g Sbst.: 0.3350 g AgCl.

C₁₂H₁₁O₄Cl₃. Ber. C 44.3, H 3.4, Cl 32.7.

Gef. » 44.5, 44.6, » 3.7, 3.5, » 33.2, 33.0.

Zu bemerken ist, daß der im allgemeinen sehr gut krystallisierte obige Ester manchmal in öligem, anscheinend überschmolzenem Zustande herauskommt und auf keine Weise in den krystallisierten Zustand überzuführen ist. Durch die Analyse ließ sich bei dem flüssigen Ester kein Unterschied und keine Verunreinigung nachweisen. Die oben angegebenen Analysenzahlen Nr. 2 sind von einem solchen öligen Ester erhalten.

Acetyl-salicylsäure-[trichlor-*tert.*-butyl]-ester. — Acetyl-salicylsäurechlorid (94 g) werden in einem $\frac{3}{4}$ l-Rundkolben mit tertiärem Trichlor-butylalkohol (88 g) versetzt und in die Masse allmählich 55 g Bariumcarbonat eingetragen, indem die Masse unter stetigem Rühren im Ölbad und allmählichem Ansteigen der Temperatur langsam bis auf 140° erwärmt wird. Es findet dabei eine Entwicklung von Kohlensäure statt, daneben auch von etwas Salzsäure. Den noch warmen halbfesten Kolbeninhalt versetzt man dann mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Ligroin. Hierbei löst sich zunächst das unverbrauchte Bariumcarbonat auf und in das Ligroin geht der gebildete Ester und noch unveränderte Acetyl-salicylsäure bzw. Salicylsäure hinein. Die Ligroinlösung schüttelt man weiterhin mit verdünnter Sodalösung durch und erhält so bei der üblichen Verarbeitungsweise aus der Ligroinlösung den gewünschten Ester.

0.1926 g Sbst.: 0.3276 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1887 g Sbst.: 0.3172 g CO₂, 0.0679 g H₂O. — 0.2280 g Sbst.: 0.2843 g AgCl.

C₁₃H₁₃O₄Cl₃. Ber. C 46.0. H 3.8, Cl 31.3.

Gef. » 46.4, 45.8, » 3.7, 4.0, » 30.8.

Die vorliegende Verbindung schmilzt bei 55–57° unter vorhergehendem Sintern und siedet bei ca. 180° bei 16 mm nicht ganz unzersetzt, auffallenderweise aber zeigt die Verbindung bei der Destillation bei weitem nicht die starke Zersetzlichkeit, die der Trichlor-isopropylester besitzt, der sich überhaupt nicht im Vakuum destillieren läßt.

Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

73. R. Wolfenstein und O. Böters†: Über die katalytische Wirkung des Quecksilbers bei Nitrierungen.

(Eingegangen am 10. Februar 1913.)

Der Einfluß des Quecksilbers bei der Sulfurierung aromatischer Verbindungen wurde schon wiederholt untersucht. Hierbei erkannte man, daß die Gegenwart des Quecksilbers die Reaktion in mehrfacher Weise beeinflussen kann, indem einerseits der Ort des Eintritts der Sulfogruppe in die aromatische Verbindung verschoben wird¹⁾, andererseits die Schwefelsäure zu einer starken Oxydationswirkung auf den aromatischen Atomkomplex befähigt wird²⁾, und schließlich die Sulfurierung als solche eine Erleichterung erfährt.

Die verschiedenen erfolgreichen Resultate, die sich aus der Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Verbindungen in Anwesenheit von Quecksilber ergaben, legten es nahe, den Einfluß des Quecksilbers bei der Nitrierung zu studieren. Hier zeigten aber nun die Versuche von Holdermann³⁾, daß bei der Nitrierung des Toluols und Nitrobenzols der Quecksilberzusatz ohne jeden Einfluß war und nicht einmal das Mengenverhältnis der entstandenen Isomeren beeinflusste.

Nach diesen negativen Resultaten schien eine weitere Untersuchung der Einwirkung von Salpetersäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe von vornherein wenig aussichtsreich.

Eine Beobachtung aber, die wir bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol in Gegenwart von Quecksilbernitrat machten, nämlich die Entwicklung von nitrosen Gasen, deutete einen

¹⁾ Iljinsky, B. 36, 4194 [1903]. ²⁾ R. Schmidt, B. 37, 66 [1904].

³⁾ Holdermann, B. 39, 1250 [1906].