

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg.

XIV. Ueber die Constitution und Basicität der Salicylsäure ;

von *H. Kolbe* und *E. Lautemann*.

Seitdem Piria gefunden hat, dafs in dem Salicylsäurehydrat zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome eines Metalls ersetzt werden können, gilt die Salicylsäure fast allgemein für eine zweibasische Säure, und denjenigen Chemikern, welche die Milchsäure und die verwandten Verbindungen durchaus als zweibasische Säuren betrachtet wissen wollen, da andere Beweise fehlen, als Hauptargument für diese Ansicht. Da wir es durch die Versuche, welche im hiesigen Laboratorium unlängst über die Milchsäure *) angestellt sind, für vollkommen erwiesen erachten, dafs diese Säure nicht zweibasisch, sondern einbasisch ist, so unternahmen wir es, auch die Frage nach der Basicität der der Milchsäure augenscheinlich sehr ähnlichen Salicylsäure einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Dieser Gegenstand erschien uns um so mehr von Wichtigkeit, als sich im Verlaufe unserer Versuche ergab, dafs die Salicylsäure, wenn sie wirklich zweibasisch wäre, in directen Widerspruch mit denjenigen Principien treten würde, welche der eine von uns **) kürzlich über die Beziehungen der or-

*) Kolbe, diese Annalen CIX, 257; CXIII, 220 u. 223; Ulrich, daselbst CIX, 268; Lautemann, daselbst CXIII, 217.

**) Diese Annalen CXIII, 293.

ganischen zu den unorganischen Verbindungen und über die Sättigungscapacität der Säuren und Basen ausführlich dargestellt hat. Dieser Betrachtungsweise gemäß derivirt die Salicylsäure, wie die verwandte Benzoësäure und die Mehrzahl der organischen Säuren, von der Kohlensäure $[C_2O_2]$, O_2 , und muß, wenn sie zweibasisch ist, gerade wie die Kohlensäure selbst, zwei extraradicale Sauerstoffatome enthalten. Sie läßt sich dann aber zur Zusammensetzung der Kohlensäure nur dadurch in Beziehung bringen, daß man annimmt, sie enthalte die beiden intraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure durch das zweiatomige Radical: $(C_{12}H_4O_2)''$ substituirt, etwa wie die Formel: $2 HO \cdot [C_2(C_{12}H_4O_2)'']$, O_2 ausdrückt. Mit dieser Annahme steht nun aber außer anderen Thatsachen besonders die von uns beobachtete directe Bildungsweise der Salicylsäure aus Phenyloxydhydrat und Kohlensäure im schroffsten Widerspruch, so daß wir sie als völlig unhaltbar augenblicklich wieder haben fallen lassen.

Um wo möglich den Schlüssel zur Lösung dieser mancherlei Widersprüche zu finden, begannen wir damit, das von Piria entdeckte, zwei Atome Baryum enthaltende Barytsalz der Salicylsäure (nach Piria: $2 BaO \cdot C_{14}H_4O_4 + 4 HO$) zu untersuchen. Wir fanden, wie zu erwarten stand, die Angabe, daß dasselbe bei $140^\circ C.$ vier Atome Wasser verliert, vollkommen richtig, und beobachteten sogar, daß diese Menge Wasser schon bei $100^\circ C.$ fortgeht, wenn man das Salz in einem Exsiccator über Aetzkalk längere Zeit im Wasserbade stehen läßt.

Seine Eigenschaft, durch die Kohlensäure der Luft unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt so leicht zersetzt zu werden, liefs uns zunächst vermuthen, daß es im eigentlichsten Sinne des Wortes ein basisches Salz sei, und daß die wasserhaltige Verbindung nach der Formel: $BaO \cdot C_{14}H_5O_5 + BaO \cdot HO + 2 HO$ zusammengesetzt sein möchte. Wir

stellten uns vor, dafs, wenn dieses Salz beim Erhitzen vier Atome Wasser verliert, dabei zwei Wasseratome aus den Bestandtheilen der Säure gebildet werden möchten, gleichwie unter ähnlichen Verhältnissen die Citronsäure in Aconit-säure übergeht. Das so gebildete Salz würde dann zusammengesetzt sein, wie die Formel : $\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3\text{O}_3 + \text{BaO} \cdot \text{HO}$ ausspricht. Es ist klar, dafs wenn es gelänge, aus diesem entwässertem Salze die Säure : $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3\text{O}_3$ *) abzuscheiden, damit ein kräftiges Argument für jene Annahme gewonnen sein würde.

Wir haben deshalb das fein zertheilte, frisch entwässerte Salz bei möglichstem Abschluß der Luft in Aether suspendirt, in diesen unter Erhitzen trockene schweflige Säure eingeleitet, und hernach die klar abfiltrirte ätherische Flüssigkeit rasch verdunstet. Dieselbe hinterliefs nur einen geringen Rückstand, der sich als Salicylsäure erwies, welche offenbar durch kleine Mengen während der Operationen hin-zugetretener Feuchtigkeit regenerirt ist.

Dieses negative Resultat bewies uns deutlich genug, dafs unsere Voraussetzungen unrichtig waren, und bestimmte uns, keine weiteren Versuche in dieser Richtung anzustellen. Gleichwohl erachteten wir es, besonders auf Grund nachstehender Erwägungen, für zweifellos, dafs die Salicylsäure eine einbasische Säure sei.

Schon bei oberflächlicher Vergleichung der Salicylsäure mit anderen wirklich zweibasischen Säuren offenbaren sich höchst auffallende Anomalieen. Von allen bekannten Aether-säuren, welcher Körperklasse das Gaultheriaöl zuzuzählen

*) Diese Säure scheint wirklich zu existiren, und in der von Gerhardt Salicylid genannten Verbindung : $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4$, im wasserfreien Zustande mit wasserfreier Salicylsäure verbunden, enthalten zu sein.

sein würde, wenn die Salicylsäure eine zweibasische Säure wäre, besitzt keine einzige solche Eigenschaften, wie jenes Oel. Keine ist, wie dieses, in Wasser unlöslich, keine unverändert und bei constanter Siedetemperatur destillirbar, keine besitzt den Geruch der ätherischen Oele. Im Gegentheil hat das Gaultheriaöl alle Eigenschaften der neutralen zusammengesetzten Aetherarten, wenn man allein von seiner Fähigkeit absieht, sich mit starken Basen zu Salzen zu verbinden, wobei übrigens nicht zu übersehen ist, dafs es nicht einmal aus kochender wässriger Lösung von kohlensaurem Kali die Kohlensäure auszutreiben vermag, noch überhaupt davon gelöst wird, in welcher Beziehung es wiederum von allen Aethersäuren sich verschieden verhält.

Was ferner die Bildungsweise des salicylsauren Aethyloxyds durch Kochen von Salicylsäure, Alkohol und Schwefelsäure betrifft, so ist diefs dasjenige Verfahren, nach welchem wir die neutralen Aether der ein- oder zweibasischen Säure gewinnen. Niemals ist beobachtet, dafs unter solchen Verhältnissen eine Aethersäure überdestillirt.

Auch die neutralen Salze der vermeintlich zweibasischen Salicylsäure mit 2 Atomen Metalloxyd verhalten sich anders, als die der wirklichen zweibasischen Säuren. Es giebt keine organische zweibasische Säure, deren neutrale, in Wasser lösliche Salze alkalisch reagiren. Dabei gehört die Salicylsäure keineswegs zu den schwächeren Säuren. Sie übertrifft jedenfalls die Sebacinsäure an Affinität zu den Basen, und doch zeigen ihre Salze mit alkalischer Basis, welche zwei Atome Metall enthalten, stark alkalische Reaction, während die gleichnamigen Verbindungen der Sebacinsäure und anderer organischer zweibasischer Säuren völlig neutral sich verhalten.

Beachtenswerth für die Frage nach der Basicität der Salicylsäure ist auch der Umstand, dafs von dieser Säure

noch kein Diamid bekannt ist, welches, ihre zweibasische Natur vorausgesetzt, nach der Formel : $(C_{14}H_4O_4)'' \left\{ N_2 \right.$ zusammengesetzt sein müßte, während alle zweibasische Säuren grade in die betreffenden Diamide so leicht überzuführen sind.

Jene Erwägungen dürften allein schon schwer genug in die Wagschale fallen, um die Vorstellung von der zweibasischen Natur der Salicylsäure, welche sich noch dazu nur auf eine einzige Thatsache stützt, als unhaltbar zu verwerfen, und nach einer anderen Erklärung für diese eine Beobachtung zu suchen. Es kommen aber noch zwei andere Momente hinzu, welche auch die letzten Zweifel an der Monobasicität der Salicylsäure beseitigen müssen.

Bei der Frage nach der Basicität der Salicylsäure verdient der Umstand die größte Beachtung, dafs die Säure zum Salicylwasserstoff und dem Saligenin in der nämlichen Beziehung steht, wie die Benzoësäure zum Benzoëaldehyd und dem Benzoëalkohol. Nur einbasische Säuren aber haben zugehörnde Aldehyde und Alkohole, und darum mufs auch die Salicylsäure einbasisch sein, es wäre denn, dafs aus dem Saligenin und dem Salicylwasserstoff zunächst eine mit der Salicylsäure isomere einbasische Säure erzeugt würde, die durch moleculare Umsetzung der Bestandtheile in Salicylsäure überginge. Wir haben auch diese Möglichkeit in Betracht gezogen, und genau die Producte untersucht, welche aus jenen beiden Verbindungen unter dem Einflufs verschiedener Oxydationsmittel entstehen, aber nie eine andere Säure als Salicylsäure auffinden können. — Die Versuche einiger Chemiker, auch für zweibasische Säuren Alkohole und Aldehyde nachzuweisen, z. B. das Aethylenoxydhydrat als Alkohol und das Glyoxal als Aldehyd der zweibasischen Oxalsäure zur Geltung zu bringen, sind unwissenschaftliche Spielereien, die hier keine Berücksichtigung verdienen.

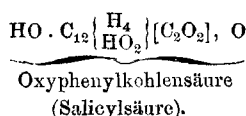
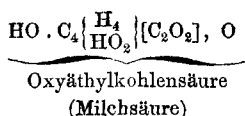
Ein weiteres Hauptargument für die Monobasicität der Salicylsäure giebt schliesslich ihr Verhalten gegen Fünffach-Chlorphosphor ab. Als zweibasische Säure müfste sie nach Analogie anderer zweibasischer Säuren ein Dichlorid liefern von der Zusammensetzung : $C_{14}H_4O_2Cl_2$. Wirklich gewinnt man eine Verbindung von dieser Zusammensetzung in reichlicher Menge durch Destillation von Fünffach-Chlorphosphor mit trockenem salicylsaurem Natron. Aber dieses Dichlorid unterscheidet sich von den wahren Dichloriden der zweibasischen Säuren wesentlich dadurch, dafs es in Berührung mit Wasser, und selbst durch Kochen mit Kalilauge, nicht wieder Salicylsäure erzeugt, sondern nur *eins* der beiden Chloratome gegen Sauerstoff austauscht, und in die chlorhaltige Säure übergeht, welche auf Grund ihrer empirischen Zusammensetzung eine Zeitlang für Chlorbenzoësäure galt.

Offenbar sind die beiden Chloratome in diesem Chlorid nicht gleichwerthig. Die Festigkeit, womit in der daraus hervorgehenden chlorhaltigen Säure das Chloratom gebunden ist, beweist deutlich genug, dafs es einen Bestandtheil des Radicals ausmacht, und läfst vermuthen, dafs es darin in ähnlicher Verbindungsweise enthalten ist, wie das Chloratom in der unter gleichen Verhältnissen aus der Milchsäure hervorgehenden Chlorpropionsäure.

Diese Wahrnehmung gab uns zuerst einen Fingerzeig für die, wie wir glauben, richtige Beurtheilung der Frage nach der chemischen Constitution der Salicylsäure. Zuvor sei noch bemerkt, dafs auch die früher über die Natur der Salicylsäure von uns bevorzugte Ansicht, welche sich einerseits auf ihre Zerlegbarkeit in Phenyloxyhydrat und Kohlensäure, und andererseits auf ihre Regeneration aus diesen beiden Verbindungen stützt, bei umsichtigerer Beurtheilung nicht Stand hält. Es sind besonders die vorhin berührten Beziehungen der Salicylsäure zu ihrem Aldehyd und Alkohol,

welche nicht gestatten, sie als Phenyloxydkohlensäure :
 $C_{12}H_8O \left\{ \begin{array}{l} H_4 \\ HO \end{array} \right\} C_2O_4$ zu betrachten.

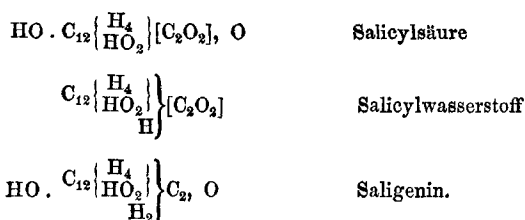
Eben diese Beziehungen waren es auch, denen wir bei der Frage nach der Constitution der Salicylsäure das größte Gewicht glaubten beilegen zu müssen, und wir erlangten hierdurch zuerst die Gewifsheit, dafs die Salicylsäure eine der Milchsäure ganz ähnliche Zusammensetzung habe, in dem Sinne nämlich, wie wir letztere als einbasisches Derivat der Kohlensäure betrachten, und wie folgende Formeln symbolisch ausdrücken :



Dieser Vorstellung erwächst freilich, abgesehen von der vermeintlichen Dibasicität der Salicylsäure, eine Schwierigkeit aus dem Umstande, dafs nun die Salicylsäure mit der isomeren Oxybenzoësäure gleich constituirt erscheint. Wir waren jedoch im Voraus überzeugt, dafs, wenn jene Betrachtungsweise die richtige ist, auch diese Schwierigkeit ihre Lösung finden würde, und wir glauben, diese Lösung gefunden zu haben.

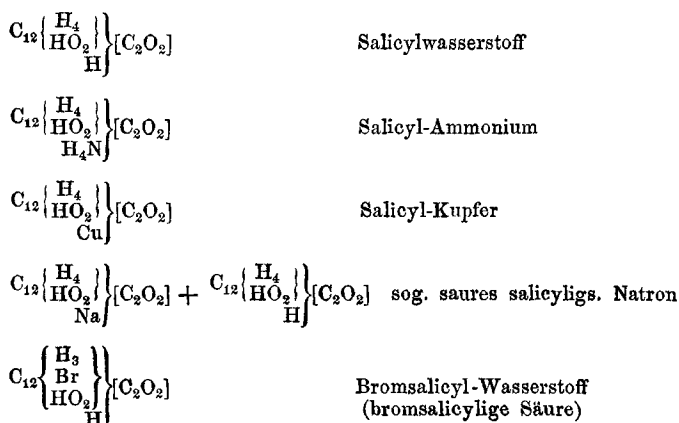
Wir prüften zunächst, in welche Stellung die zahlreichen mit der Salicylsäure im genetischen Zusammenhange stehenden Verbindungen zu ihr treten, wenn man sie als Oxyphenylkohlensäure auffafst.

Den Grundsätzen gemäfs, welche unlängst der eine von uns über den Zusammenhang der organischen Verbindungen mit den unorganischen, und insbesondere über die Beziehungen der Alkohole, Aldehyde und ihrer Säuren zur Kohlensäure, dargelegt hat, gestalten sich diese Beziehungen für die in Rede stehenden Verbindungen, wie folgende Formeln aussprechen :



Das Phenylradical unterscheidet sich von den eigentlichen Alkoholradicalen in bemerkenswerther Weise dadurch, dafs es einen viel stärkeren negativen Character besitzt, was sich besonders deutlich im Phenyloxyhydrat offenbart. Diesen Character theilt und besitzt vielleicht in noch höherem Grade das Oxyphenyl, und daher kommt es, dafs nicht nur die Salicylsäure eine stärkere Säure ist, als die Oxybenzoësäure, sondern dafs auch das Salicylsäure-Aldehyd viel stärkere saure Eigenschaften besitzt, als andere Aldehyde.

Wir lassen hier anstatt weiterer Erörterungen eine Zusammenstellung der Formeln von einigen der wichtigsten Abkömmlinge des Salicylsäurealdehyds folgen, welche am Kürzesten aussprechen, wie wir ihre Zusammensetzung und ihre Beziehungen zu jenem Aldehyd interpretiren :



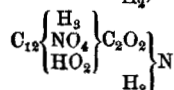
$C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H \\ Br_3 \\ HO_2 \\ H \end{array} \right\} \{C_2O_2\}$	Tribromsalicyl-Wasserstoff (tribromsalicylige Säure)
$C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_3 \\ Cl \\ HO_2 \\ Ba \end{array} \right\} \{C_2O_2\}$	Chlorsalicyl-Baryum (chlorsalicylign. Baryt)
$C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ HO_2 \\ (C_2H_3)C_2O_2 \end{array} \right\} \{C_2O_2\}$	Salicyl-Acetoxy (Acetosalicyl)
$\left(C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ HO_2 \\ H \end{array} \right\} C_2 \right)_3 N_2$	Hydrosalicylamid (Salicylimid)
$\left(C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ HO_2 \\ H \end{array} \right\} C_2 \right)_2 \left. \vphantom{\left(C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ HO_2 \\ H \end{array} \right\} C_2 \right)_2} \right\} N_2$	Salicylimid-Kupfer
$\left(C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ HO_2 \\ (HCu_3)N \end{array} \right\} C_2 \right)_2 \left. \vphantom{\left(C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ HO_2 \\ (HCu_3)N \end{array} \right\} C_2 \right)_2} \right\} N_2$	
$\left(C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ HO_2 \\ H \end{array} \right\} C_2 \right)_3 \left. \vphantom{\left(C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ HO_2 \\ H \end{array} \right\} C_2 \right)_3} \right\} N_2$	Salicylimid-Eisen.
$\left(C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ HO_2 \\ H(Fe_2)N \end{array} \right\} C_2 \right)_2 \left. \vphantom{\left(C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ HO_2 \\ H(Fe_2)N \end{array} \right\} C_2 \right)_2} \right\} N_2$	

Aus obigen Formeln ist ersichtlich, in wie einfache Beziehungen jene Abkömmlinge, welche bislang eins der am schwierigsten zu interpretirenden Capitel der organischen Chemie bildeten, bei obiger Auffassung zu einander gelangen.

Die vermeintliche Salicylaminsäure ist, wie auch ursprünglich angenommen wurde, das Amid des Salicyls; es verdankt seine ungewöhnlich sauren Eigenschaften wiederum dem negativen Character des darin vorhandenen Oxyphenyls. Die Zusammensetzung des Salicylamids und davon derivirender Verbindungen wird durch folgende rationelle Formeln veranschaulicht :



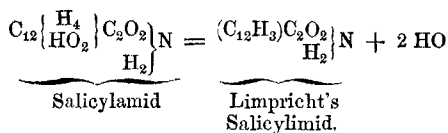
Salicylamid



Nitrosalicylamid



In der von Limpricht *) Salicylimid genannten Verbindung, welche durch Erhitzen von Salicylamid auf 270° C. gewonnen wird und aus $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{NO}_2$ besteht, ist nicht mehr das Salicylradical: $\text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} [\text{C}_2\text{O}_2]$, sondern wahrscheinlich das Radical: $(\text{C}_{12}\text{H}_3)[\text{C}_2\text{O}_2]$ enthalten. Bei seiner Bildung treten aus dem Oxyphenylradical des Salicylamids einfach die Elemente von 2 Atomen Wasser aus:

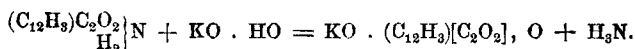


In gleicher Weise ist das aus dem Salicyl-Benzoxyl-Amid durch Erhitzen auf 270° C. hervorgehende Benzoylsalicylimid Limpricht's nach der Formel: $(\text{C}_{12}\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2 \left. \begin{array}{l} (\text{C}_{12}\text{H}_5)\text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$

zusammengesetzt zu betrachten. — Jenes sog. Salicylimid wird vielleicht das geeignetste Material sein, um den Uebergang der Salicylsäure in die noch unbekannt, wegen

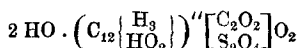
*) Diese Annalen XCVIII, 261.

ihrer Beziehung zur Salicylsäure interessante Säure : $\text{HO} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_3)[\text{C}_2\text{O}_2]$, O zu vermitteln. Denn es steht zu erwarten, daß dasselbe durch Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und diese Säure zerfällt :

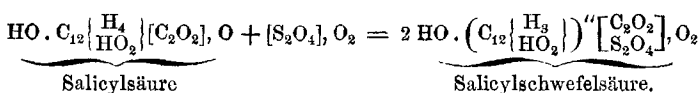
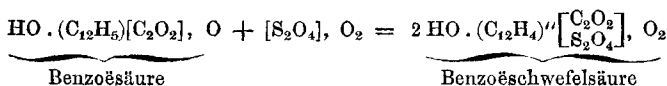


Der eine von uns ist eben mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt.

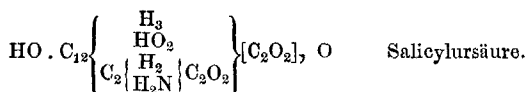
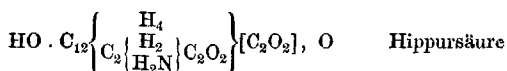
Sehr einfach gestalten sich bei obiger Auffassung von der Constitution der Salicylsäure ihre Beziehungen zu der Salicylschwefelsäure, welche wir nach der Formel :



zusammengesetzt betrachten. Ihre Constitution und Bildungsweise ist ganz analog der der Benzoëschwefelsäure :



Auch die Zusammensetzung der Salicylsäure ist der der Hippursäure ganz analog, wenn man die Salicylsäure in obigem Sinne als einbasische Säure auffaßt :



Nachdem wir uns durch obige Erwägungen überzeugt hatten, daß, wenn man die Salicylsäure als Oxyphenylkohlenensäure auffaßt, alle jene Beziehungen sich auf höchst einfache und befriedigende Weise interpretiren lassen, und daß in ihrem Bereich keine Thatsache vorkommt, welche jener

Auffassung irgend welche Schwierigkeit bereitet, gingen wir an die Untersuchung der Frage, wie die Isomerie der dem Anschein nach gleich constituirten Salicylsäure und Oxybenzoësäure zu erklären sei.

Anknüpfend an die von Limpricht und Uslar gemachte Beobachtung*), dafs die aus der Salicylsäure durch Destillation mit Chlorphosphor und Zersetzung des Products mit Wasser entstehende Säure von der Zusammensetzung: $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}(\text{H}_4\text{Cl})\text{O}_3$, welche bis dahin als Chlorbenzoësäure galt, nicht identisch ist mit der von ihnen aus dem Sulfobenzoylchlorid dargestellten wirklichen Chlorbenzoësäure, und so im Besitz eines zweiten Beispiels von Isomerie zweier Säuren aus der Salicyl- und Benzoylreihe, kamen wir bei weiterem Nachsinnen über den Grund dieser Isomerie auf den Gedanken, dafs dieselbe sich auch bei den primären Säuren wiederfinden müsse, wovon die beiden Chlorbenzoësäuren einerseits, und andererseits die Oxybenzoësäure und Salicylsäure als Abkömmlinge sich darstellen, mit anderen Worten, dafs neben der Benzoësäure noch eine andere isomere Säure existiren müsse, beide von der Zusammensetzung: $\text{HO} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_5)[\text{C}_2\text{O}_2]$, O.

Es war leicht, sich hierüber Gewifsheit zu verschaffen, wenn es gelang, in der von der Salicylsäure abstammenden, mit der eigentlichen Chlorbenzoësäure isomeren Säure das Chloratom durch Wasserstoff zu substituiren.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche, deren Details sich weiter unten beschrieben finden, haben in der That unsere Vermuthung bestätigt. Die so erhaltene chlorfreie Säure hat dieselbe Zusammensetzung, wie die Benzoësäure, besitzt aber zum Theil sehr abweichende Eigenschaften.

*) Diese Annalen CII, 264.

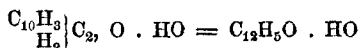
Es ist kaum denkbar, daß diese letzte Isomerie in etwas Anderem ihren Grund habe, als in einer Verschiedenheit der in beiden Säuren vorhandenen Radicale : $C_{12}H_5$, eine Annahme, welche um so mehr Berechtigung hat, als es unzweifelhaft feststeht, daß ähnliche isomere Radicale wirklich existiren. Die jedenfalls von verschiedenartiger Constitution herrührende Verschiedenheit der Eigenschaften bei den isomeren Radicalen : $C_{14}H_7$ in dem Tolyloxydhydrat (dem Benzoësäurealkohol) und dem Kresyloxydhydrat, dient hierzu als bester Beleg. Die beiden in Rede stehenden Radicale : $C_{12}H_5$ sind die nächsten Homologe davon.

Ohne Frage ist das Radical : $C_{14}H_7$ des Tolyloxydhydrats ein wahres Alkoholradical, da es den Austausch von einem und zwei Atomen Wasserstoff gegen Sauerstoff gestattet und dadurch sein Oxydhydrat zu einem Aldehyd und der zugehörenden Säure werden läßt. Nach den Principien, welche der eine von uns vor Kurzem über die Constitution der Alkoholradicale *) entwickelt hat, enthalten dieselben sämtlich zwei Atome Kohlenstoff mit je einem Atom eines dem Wasserstoff analogen Radicals und außerdem mit zwei selbstständigen Wasserstoffatomen verbunden. In diesem Sinne drücken wir die rationelle Zusammensetzung des Aethyls durch die Formel : $C_2H_3 \left\{ \begin{matrix} C_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$ und die des Tolyls durch die Formel : $C_{12}H_5 \left\{ \begin{matrix} C_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$ aus. Wir begegnen diesen und anderen einatomigen Alkoholradicalen bekanntlich wieder in den fetten und aromatischen Säuren, so dem Aethyl in der Propionsäure : $HO \cdot (C_2H_3 \left\{ \begin{matrix} C_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.) [C_2O_2]$, $O = HO \cdot (C_4H_5 [C_2O_2])$, $O = HO \cdot C_6H_5O_3$, dem Tolylyl in der Toluylsäure :

*) Diese Annalen CXIII, 304.

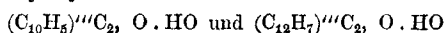
$\text{HO} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_5\text{H}_2)\text{C}_2$, $\text{O} = \text{HO} \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_7)[\text{C}_2\text{O}_2]$, $\text{O} = \text{HO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_2$.

Eben so gewiß wird in der der Toluylsäure wirklich homologen Benzoësäure ein *wahres* Alkoholradical von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_3\text{H}_2\text{C}_2$ existiren, dessen mit dem Phenyl oxyhydrat isomerer Alkohol :



noch unbekannt ist. Wir nennen dieses Radical, da es einen Bestandtheil der Benzoësäure bildet, fortan *Benzyl*, zum Unterschiede von dem isomeren Phenyl des Phenyl oxyhydrats.

Die Erfahrung, dafs das Kresyloxyhydrat und Phenyl oxyhydrat Aldehyde und zugehörnde Säuren nicht zu erzeugen vermögen, weshalb sie auch nicht zu den Alkoholen gehören, weist deutlich darauf hin, dafs ihren Radicalen die beiden selbstständigen Wasserstoffatome fehlen, welche den Uebergang der Alkohole in Aldehyde und Säuren ermöglichen. Daraus folgt von selbst, dafs sie anders constituirt sein, d. h. andere nähere Bestandtheile enthalten müssen. Es ist zur Zeit unmöglich, mit Bestimmtheit zu sagen, welche die näheren Bestandtheile des Phenyls und Kresyls sind; vielleicht enthalten sie ein dreiatomiges Radical mit C_2 verbunden, und es würde dann die Zusammensetzung des Phenyl oxyhydrats und Kresyloxyhydrats durch die Formeln



auszudrücken sein. — Für jetzt möge es genügen, die Möglichkeit zu constatiren, dafs zwei Radicale von gleicher empirischer Zusammensetzung, eben so wie andere mit einander isomere chemische Verbindungen verschieden constituirt sein können.

Wenn man in Betracht zieht, in wie naher Beziehung die Salicylsäure zum Phenyl oxyhydrat steht, und dafs aus ihr durch zwei auf einander folgende einfache Substitutionen

die der Benzoësäure isomere Säure hervorgeht, so kann man nicht daran zweifeln, daß diese das eigentliche Phenylradical enthält. Man hat sie daher als Phenylkohlenensäure, die chlorhaltige Säure, woraus sie erhalten ist, als Chlorphenylkohlenensäure, und die Salicylsäure als Oxyphenylkohlenensäure zu betrachten, und kann die isomeren Verbindungen, welche statt des Phenyls das Benzylradical und dessen Abkömmlinge enthalten, als Benzylkohlenensäure, Chlorbenzylkohlenensäure und Oxybenzylkohlenensäure bezeichnen. Es empfiehlt sich jedoch, statt dieser unbequemen Namen für letztere drei Verbindungen die eingebürgerten kürzeren Namen: Benzoësäure, Chlorbenzoësäure und Oxybenzoësäure beizubehalten. In gleicher Weise wollen wir fortan jene Phenylkohlenensäure: *Salylsäure*, die Chlorphenylkohlenensäure: *Chlorsalylsäure*, und die Oxyphenylkohlenensäure: *Oxysalylsäure* oder wie bisher Salicylsäure nennen. Dem Bedürfnisse, auch die Formeln jener isomeren Säurepaare, deren Zahl sich leicht noch vermehren läßt, so zu markiren, daß man sofort erkennt, welcher dieser Säuren die Formel gilt, wird vielleicht am Einfachsten in nachstehender Weise genügt:

$\text{HO} \cdot \text{b}(\text{C}_{12}\text{H}_5)[\text{C}_2\text{O}_2]$, O	oder	$\text{HO} \cdot \text{bC}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$	Benzoësäure
$\text{HO} \cdot \text{bC}_{12}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right\}[\text{C}_2\text{O}_2]$, O	oder	$\text{HO} \cdot \text{bC}_{14}(\text{H}_4\text{Cl})\text{O}_3$	Chlorbenzoësäure
$\text{HO} \cdot \text{bC}_{12}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{smallmatrix}\right\}[\text{C}_2\text{O}_2]$, O	oder	$\text{HO} \cdot \text{bC}_{14}\text{H}_5\text{O}_5$	Oxybenzoësäure
$\text{HO} \cdot \text{p}(\text{C}_{12}\text{H}_5)[\text{C}_2\text{O}_2]$, O	oder	$\text{HO} \cdot \text{pC}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$	Salylsäure
$\text{HO} \cdot \text{pC}_{12}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right\}[\text{C}_2\text{O}_2]$, O	oder	$\text{HO} \cdot \text{pC}_{14}(\text{H}_4\text{Cl})\text{O}_3$	Chlorsalylsäure
$\text{HO} \cdot \text{pC}_{12}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{smallmatrix}\right\}[\text{C}_2\text{O}_2]$, O	oder	$\text{HO} \cdot \text{pC}_{14}\text{H}_5\text{O}_5$	Oxysalylsäure (Salicylsäure).

Es bleibt noch übrig zu untersuchen, wie die Zusammensetzung der Piria'schen Salze der Salicylsäure, welche zwei Atome Metall enthalten, und ferner wie die Bildung dieser Säure aus Phenylxyhydrat und Kohlenensäure mit obiger

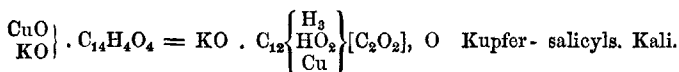
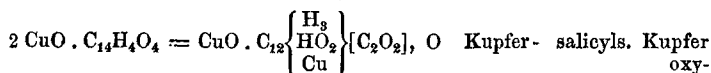
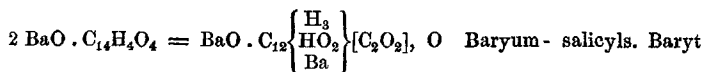
Auffassung ihrer chemischen Constitution in Einklang zu bringen ist.

Wenn man in Erwägung zieht, daß der Wasserstoff nicht nur in den basischen Wasseratomen der Säurehydrate durch Metalle substituierbar ist, sondern daß auch bei anderen Verbindungen, z. B. im Ammoniak, die einzelnen Wasserstoffatome gegen Metalle sich ersetzen lassen, und daß in organischen Radicalen der Austausch des Wasserstoffs sogar gegen solche Körper (die Haloïde, Untersalpetersäure, Amid) leicht zu bewerkstelligen ist, welche demselben viel ferner stehen, als die Metalle, so darf man sich nicht mehr der Vorstellung verschließen, daß in den Radicalen auch Metalle für Wasserstoff eintreten können.

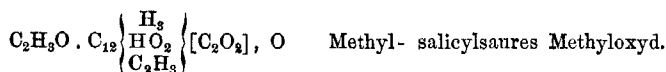
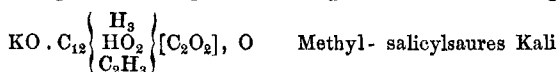
Vor allen Radicalen ist das Phenyl ausgezeichnet einerseits durch große Stabilität, andererseits — was dem nicht widerspricht, vielmehr einen Beweis dafür liefert — durch die Leichtigkeit, womit es Substitutionen verschiedener Wasserstoffatome gegen andere Substanzen gestattet; und es läßt sich bei diesen Eigenschaften erwarten, daß, wenn überhaupt in organischen Radicalen Wasserstoff durch Metalle substituierbar ist, bei den Phenylverbindungen am Leichtesten solche Substitutionen zu bewerkstelligen sein möchten.

Wir haben nun im Verlaufe unserer Untersuchung die Ueberzeugung gewonnen, daß die Piria'schen Salze der Salicylsäure mit 2 Atomen Metall zu den Verbindungen der eben besprochenen Art gehören, daß sie nämlich als neutrale Salze der einbasischen Salicylsäure aufzufassen sind, welche letztere in ihrem Oxyphenylradical ein Wasserstoffatom gegen ein Atom Metall ausgetauscht hat, wie folgende Formeln veranschaulichen :

nach Piria :

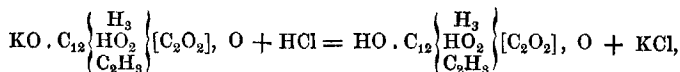


Diesen Salzen der metallhaltigen Salicylsäure reihen sich noch folgende analog zusammengesetzte Verbindungen an :

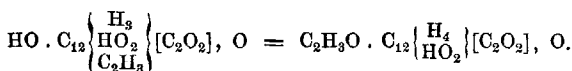


Wir haben versucht, die Methylsalicylsäure aus dem gaultheriasauren Kali durch schwache Säuren und bei möglicher Vermeidung von Wärme abzuscheiden, aber statt ihrer immer nur salicylsaures Methyloxyd erhalten. Offenbar kann die Methylsalicylsäure im Hydratzustande nicht bestehen, sondern zerlegt sich im Augenblicke der Ausscheidung sofort in der Art, daß das basische Wasserstoffatom und das im Radical enthaltene Methyl ihre Stellen mit einander vertauschen :

erste Phase :



zweite Phase :

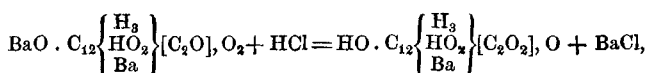


Der umgekehrte Proceß findet bei der Vereinigung des salicylsauren Methyloxyds mit Kali statt. Indem das Kaliumoxyd die Stelle des Methyloxyds einnimmt, tritt das Methyl unter Wasserbildung in das Radical der Salicylsäure für ein Atom Wasserstoff ein.

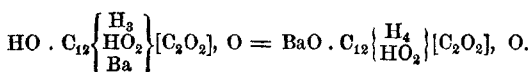
Es wäre gewifs einfacher, anzunehmen, wie sogar auch von einigen Chemikern geschieht, dafs das Gaultheriaöl jene Methylsalicylsäure sei, und das Methyl im Radical enthalte. Es gehört jedoch wenig Scharfblick dazu, um das Irrige dieser Vorstellung einzusehen. Denn wenn man erwägt, dafs diejenigen Derivate der Salicylsäure, welche Chlor und Untersalpetersäure für Wasserstoff substituirt enthalten, in ihren Eigenschaften der Salicylsäure sehr ähnlich sich zeigen, dafs aber das Methyl dem Wasserstoff viel näher steht, als die Haloide und Untersalpetersäure, so ist klar, dafs die Salicylsäure, welche Methyl für Wasserstoff substituirt enthält, wenn sie als Hydrat existirte, der primären Säure noch viel ähnlicher sein würde, als die chlorirten und nitrirten Verbindungen. Die Eigenschaften des Gaultheriaöls widersprechen aber dieser natürlichen Consequenz aufs Entschiedenste.

Noch viel weniger als die Methylsalicylsäure werden begreiflicher Weise die metallirten Abkömmlinge der Salicylsäure im Hydratzustande existiren. Entzieht man ihren Salzen durch Zusatz von gerade so viel Säure, als dazu erforderlich ist, das Atom basischen Metalloxyds, so erfährt die Metallsalicylsäure sofort die nämliche Umlagerung der Bestandtheile, wie die Methylsalicylsäure, d. h. aus Metallsalicylsäurehydrat wird salicylsaures Metalloxyd :

erste Phase :



zweite Phase :



Bei der Leichtigkeit, womit im Allgemeinen Platin in organischen Verbindungen dem Wasserstoff substituirt werden kann, gelingt es vielleicht, ein Platinsalicylsäurehydrat darzustellen.

Wir haben mancherlei Versuche angestellt in der Erwartung, aus ihnen einen Beweis für unsere Ansicht über die Zusammensetzungsweise jener metallirten Säure zu schöpfen, und hierbei einzelne nicht uninteressante Beobachtungen gemacht; wir haben aber kein Factum auffinden können, welches mehr oder weniger gut nicht auch durch die Piria'sche Annahme von der zweibasischen Natur der Salicylsäure zu erklären wäre. Eine von diesen Beobachtungen möge hier kurz Erwähnung finden.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß die kalte wässrige Lösung des salicylsauren Baryts durch Jodtinctur nicht verändert wird, daß wenigstens die gelbliche Farbe, welche wenige Tropfen der Tinctur darin bewirken, lange Zeit stehen bleibt, so prüften wir, wie sich die wässrige Lösung des baryum-salicylsauren Baryts gegen Jod verhalte. Wir glaubten nämlich bestimmt erwarten zu dürfen, daß das im Radical befindliche Baryumatom durch Jod unter Bildung von Jodbaryum leicht substituierbar sei, und daß man so aus dem baryum-salicylsauren Baryt jodsalicylsauren Baryt erhalten werde. Das Experiment hat diese Erwartung vollkommen bestätigt. Beim Eintragen von Jodtinctur in die kalte gesättigte Lösung von baryum-salicylsaurem Baryt unter beständigem Umschütteln verschwindet die Farbe des Jods sofort. Erst nachdem eine beträchtliche Menge der Jodlösung eingetragen ist, sieht man die Farbe weniger rasch vergehen, und zuletzt bleibt die Flüssigkeit nach Zusatz von einigen weiteren Tropfen der Jodlösung längere Zeit gelblich gefärbt. In dem letzteren Stadium sieht man außerdem die anfangs vollkommen klare Flüssigkeit durch Ausscheidung kleiner farbloser Krystalle (wahrscheinlich Trijodsalicylsäure) sich schwach trüben.

Aus der nun schwach sauer reagirenden Flüssigkeit fällt Salzsäure ein Gemenge von Mono-, Di- und Trijodsalicyl-

säure nebst etwas Salicylsäure. Baryum-salicylsaures Baryt wird durch Jod zunächst in Jodbaryum und jodsalicylsaures Baryt verwandelt, welcher letztere an den Stellen, wo die Jodsolution in die Salzlösung fällt, selbst bei Gegenwart von noch unverändertem baryum-salicylsaurem Baryt, partiell in di- und trijodsalicylsaures Baryt übergeht. Die dadurch gebildete Jodwasserstoffsäure zersetzt dann zunächst den bis dahin noch unverändert gebliebenen Theil des baryum-salicylsauren Baryts in Jodbaryum und salicylsaures Baryt, dessen wässrige Lösung, wie vorhin bemerkt, durch Jod nicht weiter verändert wird. Dagegen erfährt, wie wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt haben, der jod- und dijodsalicylsaure Baryt in wässriger Lösung allmählig noch eine weitere Substitution des Wasserstoffs durch Jod, und so kommt es, daß Salzsäure aus jener Salzlösung, wenn sie Jod nicht mehr entfärbt, ein Gemenge von Salicylsäure, Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure fällt.

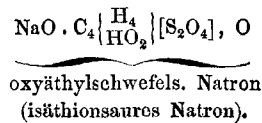
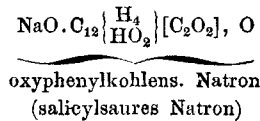
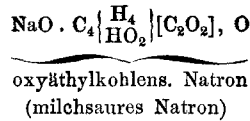
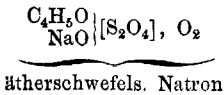
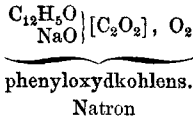
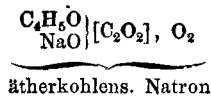
Die von uns beobachtete *) Bildungsweise der Salicylsäure durch Vereinigung von Phenyloxydhydrat und Kohlensäure wird am Einfachsten durch die Annahme erklärt, daß die resultirende Salicylsäure eine der Aetherkohlen- und Aetherschwefelsäure entsprechende Zusammensetzung habe, womit auch die Zerlegung der Salicylsäure beim Erhitzen in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure vollkommen übereinstimmt. Es ist jedoch diejenige Interpretation einer Thatsache nicht immer die richtige, welche unter mehreren anderen für den speciellen Fall die einfachste zu sein scheint, und so haben wir auch jene Vorstellung von der Zusammensetzungsweise der Salicylsäure, obschon sie nicht nur jene Bildung und

*) Diese Annalen CXIII, 125.

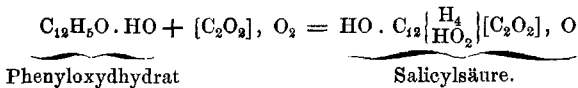
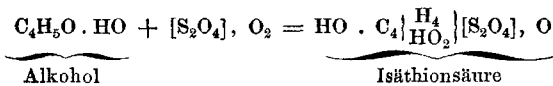
Zerlegung derselben, sondern auch ihre Isomerie mit der Oxybenzoësäure leicht erklärt, aus schon oben entwickelten Gründen als unhaltbar bald wieder aufgegeben.

Phenyloxydkohlensäure in Verbindung mit Natron entsteht, wie kaum anders zu erwarten ist, *wirklich* beim Auflösen von Natrium in Phenyloxydhydrat unter Zuleiten von Kohlensäure, wie auch aus Phenyloxyd-Natron durch Absorption von Kohlensäuregas; aber diese Phenyloxydkohlensäure ist nicht identisch, sondern nur isomer mit der Salicylsäure, gleich wie das unter ähnlichen Verhältnissen aus Aethyloxyd-Natron und Kohlensäure entstehende äthyloxydkohlensaure Natron nur isomer ist mit der Milchsäure. — Beide, die Salicylsäure und Phenyloxydkohlensäure, bilden sich bei jenem Proceß neben einander, und letztere zerfällt beim Uebergießen des Natronsalzes mit Salzsäure, analog der Aetherkohlensäure, sofort in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure.

Es liegt hiernach nahe, zu vermuthen, dafs, obschon das Phenyloxydhydrat nicht in allen Punkten den wirklichen Alkoholen sich gleich verhält, bei dem Auflösen von Natrium in absolutem Alkohol unter Zuleiten von Kohlensäure neben dem ätherkohlensauren Natron auch Milchsäure sich bilden möchte. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben indefs ein negatives Resultat gegeben. Gleichwohl steht die Bildung einer Oxyssäure unter jenen Verhältnissen keineswegs isolirt da. Es ist sogar längst bekannt, dafs bei der Vereinigung von absolutem Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure neben Aetherschwefelsäure sich noch die isomere Isäthionsäure erzeugt, welche zu jener bezüglich ihrer Zusammensetzung in demselben Verhältnisse steht, wie die Milchsäure zur Aetherkohlensäure und die Salicylsäure zur Phenyloxydkohlensäure :



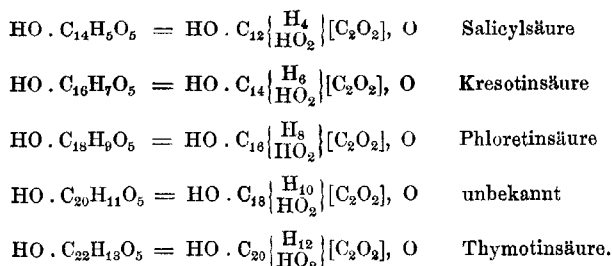
Die Bildung jener Oxysäuren geschieht auf die Weise, daß eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Schwefelsäure und der Kohlensäure sich mit dem Aethyloxyd resp. Phenyloxyd zu Oxyäthyl und Oxyphenyl vereinigt, welche einatomige Oxyradicale dann das eliminirte Sauerstoffatom in gleichem Sinne substituierend vertreten, wie das Aethyl in der Propionsäure und Aethylschwefelsäure und wie das Phenyl in der Salicylsäure als Substitut für ein Atom Sauerstoff der Schwefelsäure und Kohlensäure fungiren :



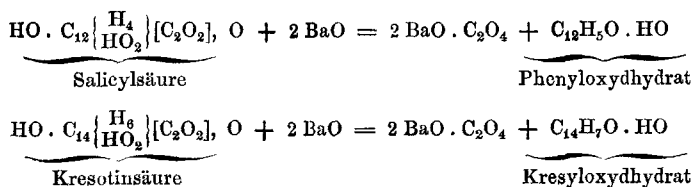
Wir glauben, durch obige Ergebnisse unserer Untersuchungen dargethan zu haben, daß die Salicylsäure keine zweibasische Säure ist, sondern daß sie eine der einbasischen Milchsäure analoge Constitution hat. Es folgt daraus von selbst, daß auch die der Salicylsäure homologe und durchaus

ähnliche Phloretinsäure nicht zweibasisch, wie Hlasiwetz*) meint, sondern ebenfalls einbasisch ist. Ihre Zusammensetzung ist dann durch die Formel : $\text{HO} \cdot \text{C}_{16} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_8 \\ \text{HO}_2 \end{smallmatrix} \right\} [\text{C}_2\text{O}_2]$, O auszudrücken. Ein gleiches gilt von zwei anderen Säuren dieser Reihe, welche sich weiter unten beschrieben finden, und die wir „Kresotinsäure“ und „Thymotinsäure“ nennen. Beide sind nach demselben Verfahren, wonach wir die Salicylsäure aus Phenylxydhydrat, Natrium und Kohlensäure dargestellt haben, aus dem Kresylxydhydrat und Thymlxydhydrat gewonnen.

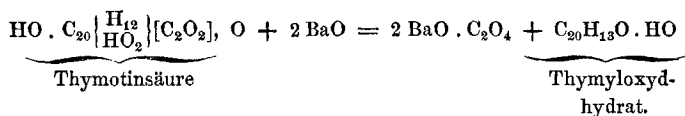
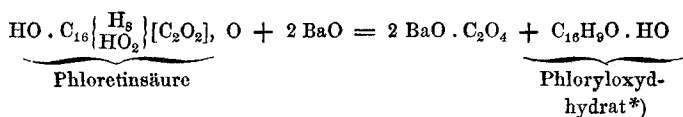
Wir kennen demnach gegenwärtig vier homologe Säuren einer Reihe, deren Anfangsglied die Salicylsäure ist, von folgender Zusammensetzung :



Diese vier Säuren stimmen auch darin überein, daß sie beim Erhitzen mit Baryt in Kohlensäure und die unter sich wieder homologen Verbindungen der Reihe zerfallen, wovon das Phenylxydhydrat das Anfangsglied ist :



*) Diese Annalen CII, 145.



Wir waren anfangs geneigt anzunehmen, dafs bei jener Spaltung der Procefs gerade so verlaufe, wie bei der Umwandlung der Benzoësäure in Kohlensäure und Benzol, und vermutheten deshalb eine Zeitlang, dafs das Phenol die Wasserstoffverbindung des in der Salicylsäure vorhandenen Oxyphenyls, nämlich : $\text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \text{H}$ sei. Wirklich erlangt bei dieser Auffassung obige Bildung der Salicylsäure die einfachste Erklärung. Es würde dann anzunehmen sein, dafs aus jenem Oxyphenylwasserstoff und Natrium zunächst Oxyphenyl - Natrium : $\text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \text{Na}$ entstehe, und dafs dieses sich mit der Kohlensäure gerade so zu oxyphenylkohlensaurem Natron vereinige, wie aus Aethylnatrium und Kohlensäure propionsaures Natron wird.

Wir haben indessen bei reiflicherer Ueberlegung diese Vorstellung von der Zusammensetzung des Phenols und seiner Homologe wieder aufgegeben, da manche Verbindungen und Abkömmlinge desselben, namentlich die chemische Natur der Nitrophenylsäuren und Phenyloxydschwefelsäure, wie auch die Zusammensetzung des phosphorsauren Phenyloxyds nicht gut damit in Uebereinstimmung zu bringen sind.

Obige Kresotinsäure ist isomer mit der Mandelsäure, der Anissäure und dem salicylsauren Methyloxyd, so wie mit dem

*) Von Hlasiwetz beschrieben (diese Annalen CII, 166), aber nicht benannt.

noch unbekanntem oxybenzoësauren Methyloxyd. Sie steht zur Mandelsäure, welche als Oxytoluylsäure zu betrachten ist, in dem gleichen Verhältnisse, wie die Salicylsäure zur Oxybenzoëssäure. Jene enthält das Oxytoluyl und diese das isomere Oxykresyl. — Die Anissäure ist dasjenige Derivat der Benzoëssäure (Oxymethylbenzoëssäure), welches ein Atom Wasserstoff des Benzoylradicals durch ein Atom Oxymethyl substituirt enthält. Die isomere und soweit gleich constituirte, der Salylreihe angehörende Oxymethylsalylsäure ist noch unbekannt. Diese Beziehungen lassen sich durch folgende Formeln jener fünf isomeren Verbindungen symbolisch ausdrücken :

$\text{HO} \cdot \text{kC}_{14} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_6 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} [\text{C}_2\text{O}_2], \text{O}$	Oxykresylsäure (Kresotinsäure)
$\text{HO} \cdot \text{tC}_{14} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_6 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} [\text{C}_2\text{O}_2], \text{O}$	Oxytoluylsäure (Mandelsäure)
$\text{HO} \cdot \text{bC}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \end{array} \right\} [\text{C}_2\text{O}_2], \text{O}$	Oxymethylbenzoëssäure (Anissäure)
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{pC}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} [\text{C}_2\text{O}_2], \text{O}$	Salicyls. Methyloxyd
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{bC}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} [\text{C}_2\text{O}_2], \text{O}$	Oxybenzoës. Methyloxyd (unbekannt).

Bei der Isomerie des Benzyls und Phenyls ist es mitunter zweifelhaft, welchem von beiden Radicalen gewisse Verbindungen angehören, und die Frage wird noch schwieriger dadurch, daß die Benzylverbindungen häufig, besonders unter dem Einfluß von Wärme, in Phenylverbindungen übergehen. So wird, wie wir gefunden haben, aus der Chlorbenzoëssäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure erzeugt; auch bildet sich bekanntlich Salicylsäure beim Erhitzen von benzoësaurem Kupferoxyd. Ferner entsteht aus dem oxymethylbenzoësauren (anissaurem) Methyloxyd beim Erhitzen mit Aetzbaryt eine Phenylverbindung, das Phenyloxyd-Methyloxyd (Anisol). Es verdient Beachtung, daß es bis

jetzt noch nicht gelungen ist, umgekehrt Phenylverbindungen in Benzylverbindungen umzuwandeln.

Jene Erfahrungen machen es ungewiss, ob das aus der Benzoësäure entstehende Benzol als die Wasserstoffverbindung vom Benzyl oder vom Phenyl anzusprechen ist. Wenn das Benzol wirklich Benzylwasserstoff ist, so existirt neben demselben sicher noch ein isomeres Phenylwasserstoff, welches man aus der Salylsäure durch Erhitzen mit Baryt erhalten müßte. Leider fehlte uns bislang die zu diesem Versuch nöthige Menge Salylsäure.

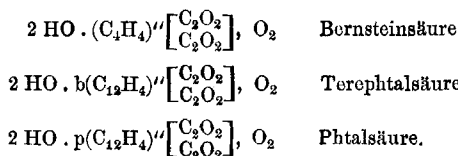
Es möge hier noch die Vermuthung Platz finden, dafs das im Steinkohlentheeröl neben dem Benzol aufgefundene isomere und etwas weniger flüchtige, nicht krystallisirende Parabenzol vielleicht das eigentliche Phenylwasserstoff ist.

Die Isomerie der Benzoësäure und Salylsäure hat noch weitere Consequenzen. So wird voraussichtlich ein dem Bittermandelöl isomeres Aldehyd der Salylsäure, und gleichfalls ein dem Benzoësäure-Alkohol isomerer Alkohol dieser Säure existiren. Ferner wird es eine der Benzoëschwefelsäure isomere Salylschwefelsäure, so wie auch eine mit der Hippursäure gleich zusammengesetzte Verbindung geben, welche letztere nach dem Genuß von Salylsäure im Harn enthalten sein wird. Wir haben aus Mangel an Material auch diese Versuche bislang noch nicht anstellen können.

Noch sei hier bemerkt, dafs vielleicht auch die Phtalsäure und Terephtalsäure, über deren Isomerie Hofmann in seiner Arbeit über die Insolinsäure*) kürzlich sich ausgesprochen hat, bezüglich ihrer Zusammensetzung in ähnlichem Verhältnisse zu einander stehen, wie die Benzoësäure zur Salylsäure. Wenn beide, wie anzunehmen ist, der Bernsteinsäure gleich constituirt sind, so ist ihre Verschiedenheit

*) Diese Annalen XCVII, 209.

eben daraus zu erklären, daß die eine an der Stelle des zweiatomigen Aethylens der Bernsteinsäure, das zweiatomige Benzylen : $b(C_{12}H_4)''$, und die andere das isomere zweiatomige Phenylen : $p(C_{12}H_4)''$ enthält :



Die Insolinsäure ist muthmaßlich die der Terephtalsäure homologe, ähnlich constituirte Verbindung.

Wir geben nachstehend eine ausführliche Beschreibung der Beobachtungen, aus welchen wir zum Theil obige Resultate geschöpft haben.

Chlorsalylsäure.

Zur Darstellung der Chlorsalylsäure haben wir zunächst das Chlorid derselben nach dem von Chiozza*) angegebenen Verfahren bereitet. Wir brachten in eine tubulirte Retorte 3 Theile (2 Aeq.) gepulverten Fünffach-Chlorphosphor, den wir durch längeres Eintauchen des Retortenbauchs in Eiswasser stark erkälteten, und hierauf 1 Theil (1 Aeq.) trockene pulverige Salicylsäure. Beide wurden durch Umschütteln oder durch Umrühren mit einem krummen Glasstab gut gemischt.

Als bald erfolgt eine heftige Reaction, wobei der Inhalt der Retorte sich unter Aufblähen verflüssigt und Salzsäure in Strömen entweicht. Bei nachherigem Erhitzen geht der größte Theil der flüssigen Masse als farbloses Liquidum über.

*) Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXVI, 103.

Der Rest bläht sich zuletzt stark auf und es hinterbleibt schliesslich eine leichte schwammige Kohle. Bei der Rectification des Destillats geht zuerst Phosphoroxchlorid über, hernach steigt die Siedetemperatur ziemlich rasch bis 260° C. Als das Thermometer 240° C. anzeigte, wurde die Vorlage gewechselt. Der grösste Theil der noch übrigen Flüssigkeit geht dann zwischen 260 und 270° C. über; erst ganz zuletzt steigt die Temperatur noch bis auf 300° C. Was über 240° C. abdestillirt, besteht hauptsächlich aus Chlorsalylsäurechlorid : $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [C_2O_2]$, Cl, enthält aber daneben noch Salicylsäurechlorid : $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2]$, Cl, wie die Bildung von Salicylsäure beim Zusammenbringen mit Wasser beweist, und ausserdem Chlorsalyltrichlorid : $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [C_2Cl_2]$, Cl.

Durch Eintragen dieses Gemisches in siedendes Wasser und längeres Kochen werden die beiden ersten Gemengtheile in Salzsäure und Chlorsalylsäure, resp. Salicylsäure zerlegt, welche beim Erkalten der vom ungelösten Oel abgegossenen Flüssigkeit dieselbe als weisses voluminöses Krystallmagma erfüllen. Jenes in Wasser unlösliche Oel hält immer noch so viel Chlorsalylsäure gelöst zurück, dafs es beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dieselbe kann ihm jedoch durch wiederholtes Kochen mit wässriger Kalilauge leicht vollständig entzogen werden.

Es ist uns durch wiederholtes Umkrystallisiren jenes Säuregemisches zwar gelungen, die Chlorsalylsäure von der leichter löslichen Salicylsäure zu trennen und vollständig zu befreien, aber diese Operationen sind mit so grossem Verlust verbunden, dafs wir uns nach einer besseren Darstellungsmethode des Chlorsalylsäurechlorides umsahen.

Man erhält eine viel reichlichere Ausbeute an Chlorsalylsäurechlorid, wenn man statt der freien Salicylsäure das

trockene Natronsalz derselben in den obigen Atomverhältnissen mit Fünffach-Chlorphosphor mischt, das Gemenge nach beendeter Salzsäureentwicklung destillirt, und das Destillat wie oben rectificirt. Was hierbei über 240° C. übergeht, enthält nur sehr wenig Salicylsäurechlorid, aber noch von jenem in kochendem Wasser und Kalilauge unlöslichen Oele, dem Chlorsalyltrichlorid beigemischt. Nach einmaligem Umkrystallisiren der aus diesem Destillat durch Kochen mit Wasser gewonnenen Chlorsalylsäure, ist dieselbe meist vollkommen rein und frei von Salicylsäure, wovon man sich leicht durch Zusatz von Eisenchlorid überzeugt, welches die Chlorsalylsäure nicht färbt. Einen weiteren Beweis für ihre Reinheit lieferte die Analyse *) :

0,471 Grm. gaben 0,922 Grm. Kohlensäure und 0,138 Grm. Wasser = 53,4 pC. Kohlenstoff und 3,2 pC. Wasserstoff.

1,090 Grm. gaben 1,005 Grm. Chlorsilber = 22,8 pC. Chlor :

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84,0	53,6	53,4
H ₅	5,0	3,2	3,2
Cl	35,5	22,6	22,8
O ₄	32,0	20,6	—
	<u>156,5</u>	<u>100,0</u>	

Limpricht und Uslar haben bereits**) nachgewiesen, daß die nach obigem Verfahren bereitete Chlorsalylsäure, welche bis dahin als Chlorbenzoësäure angesehen wurde, mit der von ihnen dargestellten wirklichen Chlorbenzoësäure nur isomer, nicht aber identisch ist. Wir haben auch diese Chlor-

*) Bei dieser und allen folgenden Analysen ist die Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom vollzogen.

**) Diese Annalen CII, 264.

benzoësäure nach dem von Limpricht und Uslar angegebenen Verfahren *) dargestellt, und sie noch nach anderen Richtungen hin mit der isomeren Chlorsalylsäure verglichen. Wir überzeugten uns zuvor durch die Analyse, daß wir reine Substanz in Händen hatten.

0,332 Grm. gaben 0,652 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser = 53,5 pC. Kohlenstoff (berechnet 53,6 pC.) und 3,3 pC. Wasserstoff (berechnet 3,2 pC.).

Die Chlorbenzoësäure ist, wie schon Limpricht und Uslar bemerken, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, und scheidet sich beim raschen Erkalten der heifs gesättigten wässerigen Lösung als gelbliche undeutlich-krystallinische Masse ab. Es gelang uns nicht, weder durch Thierkohle noch durch Fällen aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure und nochmaliges Umkrystallisiren, sie völlig farblos zu erhalten. — Die durch sehr langsames Erkalten der heissen wässerigen Lösung abgeschiedene Chlorbenzoësäure bildet kurze kleine Kryställchen, die sich schon äußerlich sehr von denen der Chlorsalylsäure unterscheiden.

Die Chlorsalylsäure bildet eine aus langen feinen seidenglänzenden Nadeln bestehende schneeweiße lockere Krystallmasse, und besitzt wie die Salicylsäure ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. — Sie wird durch Eisenchlorid nicht wie die Salicylsäure gefärbt, sondern erzeugt damit, gleich der Chlorbenzoësäure, einen gelben Niederschlag. Beide Säuren geben beim Kochen mit Kalilauge an diese kein Chlor ab, werden überhaupt nicht dadurch verändert; beide erzeugen beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure, wie die Eisenreaction auswies. Die Chlorbenzoësäure verhält sich demnach in diesem Punkte ähnlich wie die Benzoësäure beim Erhitzen ihres Kupfersalzes.

*) Diese Annalen CII, 259.

Wir haben die Schmelzpunkte der beiden Säuren in einem Haarröhrchen mit großer Sorgfalt bestimmt, und diese Bestimmungen mit dem Material von verschiedenen Darstellungen wiederholt, weil sie mit den Angaben von Limpricht und Uslar a. a. O. nicht übereinstimmen. Unsere Versuche ergaben, daß die Chlorbenzoësäure bei 152° C. (nach Limpricht und Uslar bei etwa 140° C.) und daß die Chlorsalylsäure bei 140° C. (nach Limpricht und Uslar bei etwa 130° C.) schmilzt.

Nach einem Verfahren, welches sich weiter unten beschrieben findet, haben wir die Löslichkeitsverhältnisse beider Säuren verglichen und gefunden, daß ein Theil Chlorsalylsäure 881 Theile Wasser von 0° C. zur Lösung erfordert, die Chlorbenzoësäure dagegen mehr als die dreifache Menge, nämlich 2840 Theile Wasser von derselben Temperatur zur Lösung bedarf.

Endlich verhalten sich beide sehr verschieden gegen Natriumamalgam. Der heißen wässerigen Lösung der Chlorsalylsäure wird beim Erhitzen mit Natriumamalgam sehr leicht das Chlor entzogen, und nach verhältnißmäßig kurzer Zeit ist die ganze Menge vollständig in Salylsäure umgewandelt. Die Chlorbenzoësäure dagegen wird unter gleichen Verhältnissen von Natriumamalgam so schwierig verändert, daß es uns überhaupt nicht gelang, ein chlorfreies Product (Benzoësäure) zu erzielen. Von Salylsäure wird hierbei keine Spur gebildet.

Wir haben es unterlassen, die Salze der Chlorbenzoësäure und Chlorsalylsäure mit einander zu vergleichen, da in dieser Richtung Limpricht und Uslar ihre Verschiedenheit schon nachgewiesen haben.

Salylsäure.

Wir haben mancherlei Versuche angestellt, diese Säure, welche zur Salicylsäure in der nämlichen Beziehung steht,

wie die Propionsäure zur Milchsäure, direct aus der Salicylsäure zu gewinnen; doch ist uns dieses weder durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in höherer Temperatur, noch durch Erhitzen mit einer Mischung von Jodwasserstoffsäure und Zinnchlorür (um das Jod zu binden und dessen Eintritt in die Säure zu verhindern), noch endlich durch Jodphosphor gelungen*). Man erhält jedoch die Säure, wie früher erwähnt, leicht aus der Chlorsalylsäure durch Austausch des Chlors gegen Wasserstoff, mittelst Natriumamalgams.

Eine hinreichende Menge Natriumamalgam wurde zu diesem Zwecke mit einer ziemlich gesättigten heißen wässerigen Lösung von Chlorsalylsäure übergossen, und beide unter beständigem Erhitzen bis nahe zum Sieden des Wassers 12 bis 24 Stunden lang auf einander einwirken lassen. Die an Chlornatrium reiche, stark alkalische Flüssigkeit wurde dann vom Quecksilber getrennt und mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt. Die gefällte Salylsäure bewirkt anfangs eine stark milchige Trübung der Flüssigkeit, scheidet sich aber hernach als krystallinisch-flockige Masse aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heißer wässriger Lösung wird sie vollkommen rein erhalten.

Ihre Verbrennung lieferte folgende Zahlen :

0,416 Grm. gaben 1,046 Grm. Kohlensäure und 0,184 Grm. Wasser, entsprechend 68,6 pC. Kohlenstoff und 4,9 pC. Wasserstoff.

*) Wir haben nachträglich gefunden, daß die Salicylsäure durch Behandlung ihrer wässerigen Lösung mit Natriumamalgam eine in mehrfacher Weise merkwürdige Verwandlung erleidet. Das Hauptproduct dieser Zersetzung scheint Salylsäure zu sein. Gleichzeitig bildet sich hierbei auch eine Säure vom Geruch der Valeriansäure, vielleicht die eben so viel Kohlenstoffatome wie die Salylsäure enthaltende Oenanthylsäure, die dann durch Eintritt von acht Atomen Wasserstoff in die Zusammensetzung der Salylsäure aus dieser entstanden sein mag. Wir sind eben beschäftigt, diese Beobachtung zu verfolgen, und hoffen, die Ergebnisse binnen Kurzem mittheilen zu können.

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84	68,8	68,6
H ₆	6	4,9	4,9
O ₄	32	26,3	—
	122	100,0.	

Die Salylsäure unterscheidet sich schon durch ihr Ansehen sowohl von der Chlorsalylsäure, wie auch von der isomeren Benzoësäure. Sie scheidet sich selbst bei sehr allmäliger Abkühlung ihrer wässerigen Lösung immer nur in sehr kleinen, meist mikroskopischen weissen Krystallnadelchen aus, welche auch unter dem Mikroskop niemals die gezackte Form der überhaupt viel leichter und schöner krystallisirenden Benzoësäure zeigen. — Sie ist flüchtiger, als die Benzoësäure, und destillirt mit Wasser leicht unverändert über. — Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie völlig geruchlos, zeigt aber beim Kochen mit Wasser einen an den der Benzoësäure erinnernden Geruch. Die trockene Säure läßt sich leicht sublimiren und die dünnen Krystallblättch des Sublimats schillern ähnlich wie die der Benzoësäure in verschiedenen Farben. — Sie ist in Alkohol und Aether, besonders in letzterem leicht löslich.

Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt derjenige Theil, welcher noch nicht gelöst ist, wenn das Wasser zu sieden beginnt, kurz zuvor zu einem klaren Oel, welches dann auch sehr schnell in Lösung geht. Die heifs gesättigte wässerige Lösung wird beim Erkalten stets milchig trübe, und erst später, nachdem die Säure sich zu Krystallflocken vereinigt hat, wieder klar. Sie unterscheidet sich durch dieses Verhalten sowohl von der Benzoësäure, wie auch von der Chlorsalylsäure und Salicylsäure. — Ihr Schmelzpunkt (119° C.) fällt mit dem der Benzoësäure (121° C.) nahe zusammen.

Wie die Chlorbenzoësäure in kaltem Wasser viel weniger löslich ist, als die isomere Chlorsalylsäure, so bedarf auch

die Benzoësäure einer viel größeren Menge kalten Wassers zur Lösung, als die Salylsäure. Ein Theil Benzoësäure nämlich erfordert 607 Theile Wasser von 0° C. zur Lösung, ein Theil Salylsäure dagegen nur 237 Theile Wasser von derselben Temperatur.

Durch Eisenchlorid wird die Salylsäure eben so wenig wie die Chlorsalylsäure violett gefärbt, erzeugt damit vielmehr einen gelblichen Niederschlag, dem benzoësauren Eisenoxyd sehr ähnlich.

Wir haben einige Salze der Salylsäure dargestellt und sie von den gleichnamigen Salzen der Benzoësäure durchweg verschieden gefunden. Dieselben sind auch in Wasser leichter löslich, als die der Benzoësäure.

Der *salylsaure Baryt*, durch Auflösen von Salylsäure in Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure erhalten, setzt sich aus der durch starkes Eindampfen sehr concentrirten Lösung bei freiwilligem Verdunsten in concentrisch zu harten Warzen gruppirten Krystallen, ähnlich dem salicylsauren Baryt, ab. Das lufttrockene Salz verliert im Exsiccator über Schwefelsäure, rascher im Wasserbade 8,6 pC., demnach 2 Atome Krystallwasser (berechnet 8,7) und ist dann wasserfrei.

0,651 Grm. des entwässerten Salzes gaben durch Fällen der wässerigen Lösung mit Schwefelsäure 0,398 Grm. schwefelsauren Baryt = 40,1 pC. Baryumoxyd. — Die Formel: $BaO \cdot C_{14}H_5O_3$ verlangt 40,4 pC.

Benzoësaurer Baryt, auf dieselbe Weise dargestellt, ist viel weniger leicht löslich in Wasser, und scheidet sich schon bei mäßiger Concentration der wässerigen Lösung während des Einkochens auf der Oberfläche als dünne Krystallkruste ab; beim Erkalten dieser Lösung fällt das Salz in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Es verwittert schon beim Trocknen an der Luft, und verliert sein Krystallwasser,

(2 Atome) leicht im Exsiccator über Schwefelsäure oder bei 100° C. Es ist dann wasserfrei. An der Luft schnell getrocknete, dem Aussehen nach aber schon ein wenig verwitterte Krystalle gaben bei 100° C. nur noch 7,5 pC. Wasser aus, statt der 8,7 pC. betragenden Menge.

1,302 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,795 Grm. schwefelsauren Baryt, einem Procentgehalt von 40,0 pC. entsprechend. Der berechnete Gehalt beträgt 40,4 pC.

Der *salylsaure Kalk*, wie das Barytsalz dargestellt, krystallisirt diesem ähnlich in Warzen, und ist gleichfalls in Wasser viel leichter löslich, als der benzoësaure Kalk. Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz verliert bei 100° C. 3 Atome Wasser.

0,418 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, gaben 0,146 Grm. kohlen-sauren Kalk, einem Gehalt an 19,5 pC. Calciumoxyd entsprechend. — Die Formel: $\text{CaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$ verlangt 19,9 pC. Kalk.

Der *benzoësaure Kalk* scheidet sich beim Erkalten der heißen wässerigen Lösung in zolllangen, prächtig atlasglänzenden Nadeln aus; er enthält ebenfalls 3 Atome Krystallwasser, welche bei 100° C. fortgehen.

0,806 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,286 Grm. kohlen-sauren Kalk, 19,9 pC. Kalk entsprechend (berechnet 19,9 pC.).

Salylsaurer Zinkoxyd, durch Kochen von frisch gefälltem kohlen-saurem Zinkoxyd mit wässriger Salylsäure erhalten, ist leicht in Wasser löslich. Es krystallisirt bei langsamem Verdunsten unter dem Mikroskop den Eisblumen ähnlich. Versucht man die Salzlösung durch Einkochen zu concentriren, so setzt sich am Boden des Gefäßes eine weiße amorphe Masse, vielleicht ein basisches Salz, ab. — Wässrige Benzoësäure erzeugt beim Kochen mit frisch gefälltem kohlen-saurem Zinkoxyd eine dicke gelatinöse Masse, wahr-

scheinlich ein basisches Salz. In der abfiltrirten Flüssigkeit ist nur wenig einer undeutlich krystallisirenden Verbindung enthalten.

Salylsaures Silberoxyd. — Kocht man wässrige Salylsäure mit überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd, so scheidet sich aus der heifs filtrirten klaren Lösung während des Abdampfens im Vacuum über Schwefelsäure und bei Abschluss des Lichtes ein Salz in weissen undeutlichen Krystallblättchen ab, dessen Silberbestimmung statt der aus der Zusammensetzung des neutralen salylsauren Silberoxyds berechneten Menge, nämlich statt 47,1 pC. Silber nur 32,3 pC. ergab. Es lieferten nämlich 0,246 Grm. des Silbersalzes 0,106 Grm. Chlorsilber.

Die gleiche Verbindung von einer anderen Darstellung wurde verbrannt; 0,375 Grm. derselben gaben 0,625 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser. Daraus berechnen sich 45,5 pC. Kohlenstoff und 2,8 pC. Wasserstoff. Das neutrale Silbersalz enthält nur 36,7 pC. Kohlenstoff und 2,2 pC. Wasserstoff.

Die gefundenen Zahlen passen zwar nicht genau, aber doch einiger Mafsen annähernd auf die Zusammensetzung eines einfach-sauren salylsauren Silberoxyds, besonders wenn man annimmt, dafs demselben noch eine kleine Menge der neutralen Verbindung beigemischt gewesen sei. Es enthält in Procenten :

	das neutrale Salz :	das saure Salz :	
	$\text{AgO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$	$\text{AgO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3 + \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$	gefunden
Kohlenstoff	36,7	47,8	45,5
Wasserstoff	2,2	3,1	2,8
Silber	47,1	30,8	32,3.

Wahrscheinlich erleidet demnach das beim Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in Salylsäure zuerst sich bildende neutrale salylsaure Silberoxyd beim Kochen eine Zersetzung

in saures und basisches Salz, wovon ersteres nebst einem kleinen Theil des neutralen Salzes in Lösung geht. Wir haben diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt; es genügte uns für den vorliegenden Zweck, die Gewifsheit zu haben, dafs das salylsaure Silberoxyd sich von dem benzoësauren Silberoxyd verschieden verhält.

Das *benzoësaure Silberoxyd*, durch Kochen von Benzoësäure mit in Wasser suspendirtem überschüssigem kohlen saurem Silberoxyd dargestellt, schieft aus der heifs filtrirten Lösung in farblosen Nadeln an.

0,585 Grm. dieses im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes, aus wässriger Lösung mit Salzsäure gefällt, gaben 0,366 Grm. Chlorsilber. Diese Menge entspricht 47,0 pC. Silber. Das benzoësaure Silberoxyd enthält davon 47,1 pC.

Bestimmung der Löslichkeit obiger Säuren im Wasser.

Je wichtiger die Löslichkeitsverhältnisse einerseits der Benzoësäure und Salylsäure, andererseits der Chlorbenzoësäure und Chlorsalylsäure für die Feststellung der chemischen Verschiedenheit dieser beiden Säurepaare ist, desto gröfsere Sorgfalt haben wir auf die genaue Ermittlung derselben verwandt. Wir haben die Bestimmungen in der Weise ausgeführt, dafs wir die chemisch-reinen Säuren jedesmal in so viel kochendem Wasser auflösten, dafs beim Erkalten auf 0° C. immer nur wenig davon wieder auskrystallisirte. Die so bereitete, in einem Kolben enthaltene Säurelösung wurde nach dem Erkalten jedesmal in ein Gefäfs mit Wasser und Eis möglichst tief eingetaucht, und mit diesem in einer Eiskiste 18 Stunden lang stehen gelassen, so dafs ihre Temperatur beim Herausnehmen genau 0° C. betrug. Die eiskalte Flüssigkeit wurde dann durch ein gefaltetes trockenes Filter von den ausgeschiedenen Krystallen möglichst rasch abfiltrirt; von

diesem Filtrat wurden sofort gewisse abgemessene Volumina mit Normalnatronlauge (welche in 1000 Grm. Wasser 31 Grm. Natriumoxyd enthält) genau zur Neutralität titirt.

Die obigen Angaben über die Löslichkeit jener Säuren in Wasser sind bei Anwendung dieses Verfahrens aus folgenden Daten berechnet.

Benzoësäure : 200 Cubikcentimeter der bei 0° C. gesättigten Lösung erforderten zur Neutralisation 2,7 Cubikcentimeter Natronlauge, woraus sich berechnet, dafs 1 Theil Benzoësäure von 607 Theilen Wasser von 0° C. gelöst wird.

Salylsäure : 200 Cubikcentimeter der bei 0° C. gesättigten Lösung erforderten zur Neutralisation 6,9 Cubikcentimeter derselben Natronlauge. Diefs entspricht der Löslichkeit von 1 Theil Salylsäure in 237 Theilen Wasser von 0° C.

Chlorbenzoësäure : 600 Cubikcentimeter der bei 0° C. gesättigten Lösung wurden durch 1,35 Cubikcentimeter Normalnatronlauge neutralisirt. Demnach bedarf 1 Theil Chlorbenzoësäure 2840 Theile Wasser von 0° C. zur Lösung.

Chlorsalylsäure : 400 Cubikcentimeter der 0° C. kalten gesättigten Lösung neutralisirten genau 2,9 Cubikcentimeter Normalnatronlauge, wonach 1 Theil Chlorsalylsäure 881 Theile Wasser von 0° C. zur Lösung erfordert.

Salicylsäure : 300 Cubikcentimeter der bei 0° C. gesättigten Lösung erforderten zur Neutralisation 2,0 Cubikcentimeter Natronlauge, zur Lösung von 1 Theil Salicylsäure sind demnach 1087 Theile eiskaltes Wasser erforderlich.

Die meisten jener Bestimmungen wurden mit gleichen Resultaten wiederholt. In gleicher Weise verdiente noch die Löslichkeit der Oxybenzoësäure untersucht zu werden, von welcher nach Analogie der Benzoësäure und Chlorbenzoësäure, gegenüber der Salylsäure und Chlorsalylsäure, zu vermuthen steht, dafs sie noch viel weniger löslich ist,

als die Salicylsäure, und etwa die 3000fache Menge Wasser von 0° C. zur Lösung bedarf.

Chlorsalyltrichlorid.

Wir haben mit diesem Namen den ölartigen Körper benannt, welcher bei Behandlung des rohen Chlorsalylsäurechlorids (siehe S. 184) mit heißem Wasser und Kalilauge ungelöst zurückbleibt. Wiederholt mit Kalilauge ausgekocht und mit Wasser gewaschen, bildet derselbe eine hellgelbe schwere Flüssigkeit, welche nach dem Trocknen über Chlorcalcium farblos überdestillirt. Dieses Destillat erstarrt nach einiger Zeit zu einer prächtigen Krystallmasse und zeigt bei der Rectification einen constanten Siedepunkt von 260° C. — Seine Analyse ergab folgende Zahlen :

0,264 Grm. im Platinschiff verbrannt gaben 0,351 Grm. Kohlensäure und 0,520 Grm. Wasser. Diefs entspricht 36,3 pC. Kohlenstoff und 2,1 pC. Wasserstoff.

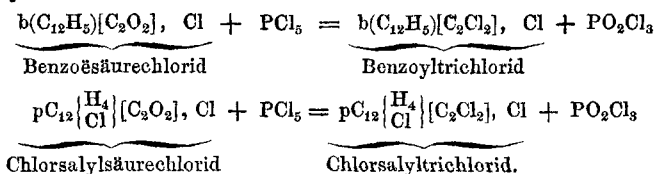
0,514 Grm. in einer Verbrennungsröhre über glühenden Aetzkalk geleitet, gaben 1,300 Grm. Chlorsilber = 62,5 pC. Chlor.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung : $C_{14}H_4Cl_4$:

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	36,5	36,2
H_4	4	1,8	2,1
Cl_4	142	61,7	62,5
	230	100,0	100,8.

Demnach läßt sich die Verbindung als das Trichlorid des gechlorten Salylradicals betrachten : $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [C_2Cl_2]$, Cl, welches sich sowohl hinsichtlich seiner Zusammensetzung wie auch bezüglich seiner Bildungsweise an das Benzoyltrichlorid : $b(C_{12}H_5)[C_2Cl_2]$, Cl anschließt. Wie dieses aus dem Benzoëssäurechlorid durch längere Einwirkung von Fünffach - Chlor-

phosphor hervorgeht, so ist jenes als das unter gleichen Verhältnissen entstehende gleichnamige Derivat des Chlorsalylsäurechlorids zu betrachten :



Das Chlorsalyltrichlorid hat einen schwachen nicht unangenehmen Geruch und anfangs faden, hernach brennenden Geschmack. Sein spec. Gewicht im flüssigen Zustande beträgt 1,51. Es besitzt eine außerordentliche Krystallisationsfähigkeit. Unter Abschlufs von Feuchtigkeit setzen sich bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus der flüssigen Substanz, besonders durch Berührung mit einem spitzen festen Körper, bald mehr bald weniger rasch große regelmässige Krystalle ab, welche dem rhombischen System angehören, und nach einiger Zeit ist das Ganze krystallinisch erstarrt. Die feste Verbindung schmilzt bei 30° C. Sie siedet constant bei 260° C. und läßt sich unverändert überdestilliren. Mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre längere Zeit auf 150° C. erhitzt, verwandelt sie sich in Salzsäure und Chlorsalylsäure, welche die wässrige Flüssigkeit bei langsamem Erkalten in langen Nadeln erfüllt.

Wir haben im Verlauf der Untersuchung noch einzelne Beobachtungen gemacht, welche zum Theil weiter verfolgt zu werden verdienen, und die wir deshalb hier kurz mittheilen.

Bringt man in eine Retorte vollständig getrocknetes salicylsaures Natron mit überschüssigem Phosphoroxychlorid zusammen, so tritt alsbald eine heftige Reaction ein und

Chlorwasserstoffsäure entweicht in Menge. Beim Erhitzen geht darauf zunächst das im Uebermafs angewandte Phosphoroxychlorid über. Später bei sehr hoher Temperatur destillirt eine zähe syrupartige, an der Luft rauchende, dunkle Flüssigkeit ab, aus der sich beim Stehen an der Luft schöne tafelförmige Krystalle abscheiden, welche chlorfrei sind, in Wasser, Alkohol und Alkalien sich nicht lösen, aber leicht von Aether gelöst werden. Ihre Mutterlauge riecht deutlich nach Phenyloxydhydrat. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Substanz als wollige weisse Krystallmasse zurück. Ihre Analyse gab folgende Zahlen.

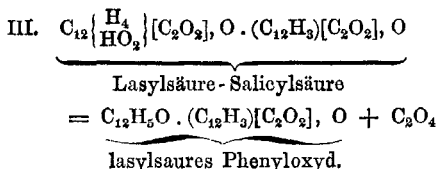
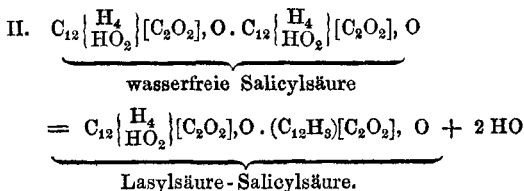
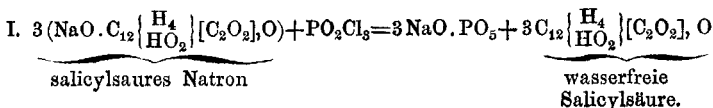
0,115 Grm. gaben 0,337 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser, einem Gehalt an 79,6 pC. Kohlenstoff und 4,3 pC. Wasserstoff entsprechend. — Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C ₂₆	156	79,6	79,6
H ₈	8	4,1	4,3
O ₄	32	16,3	—

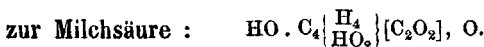
Jener Körper läßt sich demnach als eine Verbindung von Phenyloxyd mit einer Säure betrachten, welche sich von der Salicylsäure durch den Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und Sauerstoff unterscheidet und die wir vorläufig *Lasylsäure* nennen wollen. Dieses lasylsaure Phenyloxyd : C₁₂H₅O . (C₁₂H₃)[C₂O₂], O steht in nächstem Zusammenhange mit der wasserfreien Salicylsäure und der von Gerhardt *Salicylid* genannten Verbindung, welche derselbe durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron erhielt, und welche, mit Chlornatrium gemengt, nach Verjagung des überschüssigen Phosphoroxychlorids in der Retorte als weiche zähe Masse zurückbleiben.

Das Salicylid : C₁₄H₄O₄, aus der wasserfreien Salicylsäure durch Ausgabe der Elemente von 2 Atomen Wasser

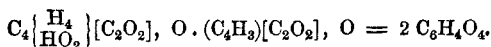
entstanden, ist wahrscheinlich nichts anderes als eine Verbindung von wasserfreier Salicylsäure mit jener wasserfreien Lasylsäure, welche Doppelverbindung dann, wie wir gefunden haben, in Kohlensäure und lasylsaurer Phenylsäure zerfällt :



Die Lasylsäure, welche den Gegenstand einer nächsten Untersuchung bildet (siehe S. 159), steht zur Salicylsäure in der nämlichen Relation, wie



Wahrscheinlich ist auch das durch Erhitzen der wasserfreien Milchsäure entstehende Lactid : $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ nichts Anderes, als eine Doppelverbindung von Acrylsäure und Milchsäure :



Herr Claus ist so eben mit der Untersuchung dieser Frage im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

Es ist S. 175 bemerkt, daß durch so lange fortgesetztes Eintröpfeln von Jodtinctur in die kalte wässrige Lösung

des baryumsalicylsauren Baryts, bis die gelbe Farbe des Jods nicht mehr verschwindet, ein Gemenge von Salicylsäure und verschiedenen Jodsalicylsäuren, größtentheils an Baryt gebunden, erhalten wird, welche auf Zusatz von Salzsäure niederfallen. Durch wiederholtes Auskochen dieses Niederschlags mit Wasser und Umkrystallisiren gelang es nicht, ein reines Product zu gewinnen. Der erste wässerige Auszug ist besonders reich an Salicylsäure, die späteren enthalten mehr Mono- und Dijodsalicylsäure, und das zuletzt ungelöst Bleibende besteht der Hauptsache nach aus Trijodsalicylsäure. Ueberhaupt zeichnen sich die Jodsalicylsäuren durch ihre Schwerlöslichkeit aus, welche mit dem Jodgehalt zunimmt, so daß die Trijodsalicylsäure in heißem Wasser fast unlöslich ist.

Wir geben nachstehend eine Zusammenstellung der durch die Analysen verschiedener Portionen jenes Säuregemisches gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente :

Kohlenstoff	Wasserstoff
57,7	4,2
53,1	3,8
27,5	1,9
27,1	1,8
25,8	—
24,7	1,5
14,6	0,7.

Es enthält aber die

Salicylsäure	60,9 pC. C	und	4,3 pC. H
Monojodsalicylsäure	31,4	"	" " 1,9 " "
Dijodsalicylsäure	21,5	"	" " 1,0 " "
Trijodsalicylsäure	16,2	"	" " 0,5 " "

Es ist uns demnach, wie obige Zahlen ausweisen, nicht gelungen, aus dem Gemenge der verschiedenen Jodsalicylsäuren eine reine Verbindung darzustellen.

Wir haben über das Verhalten des Jods gegen Salicylsäure noch folgende weitere Beobachtung gemacht. Während

Jod auf wässrige Salicylsäure, wie auch auf die Lösung des salicylsauren Baryts, bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung ausübt, werden sie beim Kochen damit leicht verändert, wobei nicht näher untersuchte Producte entstehen, welche den Chlorphenylsäuren ungemein ähnlich riechen und wahrscheinlich Jodphenylsäuren enthalten.

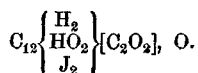
Schmilzt man in einem Kolben ein durch Zusammenreiben bereitetes inniges Gemenge von 1 Aeq. trockener Salicylsäure und 2 Aeq. Jod, und behandelt hernach die durch Jod schwarz gefärbte geschmolzene Masse mit wässriger Kalilauge, so geht ein Gemenge von verschiedenen Jodsalicylsäuren in Lösung und es bleibt ein rother amorpher Körper zurück vom Ansehen des rothen Phosphors, welcher in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak, Alkalien und Säuren unlöslich ist und selbst von rauchender Schwefelsäure nicht verändert wird, in Schwefelkohlenstoff aber mit prachttvoll rother Farbe leicht sich löst. Beim Verdunsten der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet er sich unverändert wieder ab. Die Analyse der nachher bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen.

0,515 Grm. gaben 0,409 Grm. Kohlensäure und 0,035 Grm. Wasser.

0,485 Grm. in einer Verbrennungsröhre durch Glühen mit Aetzkalk zersetzt, gaben 0,600 Grm. Jodsilber. Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84	22,0	21,6
H ₃	3	0,78	0,78
J ₂	254	66,6	66,8
O ₅	40	10,6	—
	<hr/>	<hr/>	
	381	100,0.	

Der rothe Körper hat demnach die Zusammensetzung der zweifach - jodirten wasserfreien Salicylsäure :



Es ist bemerkenswerth, dafs bei jenem Zusammenschmelzen von Jod und Salicylsäure Jodwasserstoffsäure nicht entbunden wird. Der eine von uns wird diese Verhältnisse und namentlich die rothe Verbindung weiter untersuchen.

Bildung der Salicylsäure aus Phenyloxyhydrat.

Nachdem wir schon Bd. CXIII, 126 dieser Annalen kurz mitgetheilt haben, dafs das Phenyloxyhydrat beim Auflösen von Natrium in einem Kohlensäurestrom theilweise in Salicylsäure übergeht, geben wir nachstehend eine ausführlichere Beschreibung des zur Erlangung einer möglichst reichlichen Ausbeute von uns eingeschlagenen Verfahrens und der dabei gemachten Beobachtungen.

Leitet man einen continuirlichen Strom von trockener Kohlensäure in gelinde erhitztes chemisch reines Phenyloxyhydrat, welches den Boden einer Digerirflasche höchstens 1 Zoll hoch bedeckt, und wirft in dieses kleine Stücke von Natrium, so erfolgt die Auflösung des letzteren unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und unter Entbindung von Wärme, wodurch ein Theil des Phenyloxyhydrats abdunstet. In einem gewissen Stadium der gegenseitigen Einwirkung wird die Flüssigkeit trübe, setzt alsbald einen krystallinischen Niederschlag ab und verdickt sich in dem Mafse, dafs das Natrium nur schwierig noch sich auflöst. Man mufs dann die Masse unter stetem gelindem Erhitzen mit einer kleinen Spiritusflamme beständig umrühren, und darf überhaupt nur so viel Natrium zusetzen, dafs, wenn die Flüssigkeit sich verdickt, noch wenig davon ungelöst ist. Zuletzt hat man

nach gut geleiteter Operation einen schneeweißen steifen Brei, aus salicylsaurem Natron, phenyloxydkohlensaurem Natron und etwas unverändertem Phenyloxydhydrat bestehend.

Die Masse wird mit Wasser übergossen und dann mit so viel Salzsäure versetzt, daß die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. Durch diese Säure wird das phenyloxydkohlensaure Natron in Kohlensäure, welche entweicht, und Phenyloxydhydrat zersetzt, in welchem letzteren die größte Menge der aus dem salicylsauren Natron durch die Salzsäure gleichfalls ausgeschiedenen Salicylsäure gelöst bleibt. Um die Salicylsäure daraus auszuziehen und von dem Phenyloxydhydrat möglichst gut zu trennen, haben wir das Ganze mit einer gesättigten wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuß wiederholt tüchtig durchgeschüttelt, die wässrige, noch alkalisch reagirende Lösung vom Phenyloxydhydrat möglichst gut getrennt und dann durch Kochen eingengt. Dabei verflüchtigt sich alles noch beigemengte Phenyloxydhydrat, von welchem das kohlensaure Ammoniak überhaupt nur äußerst wenig löst.

Sobald bei fortgesetztem Kochen die Flüssigkeit anfängt schwach sauer zu reagiren, filtrirt man sie von etwas ausgeschiedenem dunklem Harz ab und versetzt mit Salzsäure, wodurch ein reichlicher Niederschlag von noch etwas gefärbter Salicylsäure entsteht. Derselbe wird kalt abfiltrirt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und nochmals in heißem Wasser nach Zusatz von sehr wenig Thierkohle gelöst. Aus dem heißen Filtrat setzt sich dann die reine Säure während des Erkaltes farblos ab.

Sie besitzt alle Eigenschaften der Salicylsäure, ist bei vorsichtigem Erhitzen unverändert flüchtig, erzeugt mit Eisenchlorid die intensiv violette Färbung, schmilzt bei 159° C., erstarrt wieder bei 157° C. und giebt beim Erhitzen mit Aetzbaryt Phenyloxydhydrat aus.

0,400 Grm., mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,895 Grm. Kohlensäure und 0,160 Grm. Wasser. Daraus berechnen sich 61,0 pC. Kohlenstoff und 4,4 pC. Wasserstoff. Das Salicylsäurehydrat enthält 60,9 pC. Kohlenstoff und 4,3 pC. Wasserstoff.

Die Salicylsäure bildet sich auch, wenn man in eine klare Lösung von Phenyloxyd-Natron (durch Auflösen von Natrium in Phenyloxydhydrat bereitet) in Phenyloxydhydrat unter Erwärmen Kohlensäure leitet. Doch entsteht unter diesen Verhältnissen nur wenig, jedenfalls viel weniger Salicylsäure, als nach dem erst beschriebenen Verfahren. — Es beruht demnach die Bd. CXIII, 126 dieser Annalen von uns gemachte, dem eben Mitgetheilten widersprechende Angabe auf einem Irrthume, welcher durch die damals verwandte sehr geringe Menge des Materials veranlaßt wurde.

Kresotinsäure.

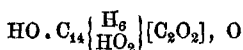
Behandelt man reines, im Kohlensäurestrom constant bei 203⁰ C. siedendes Kresyloxydhydrat genau so wie zuvor das Phenyloxydhydrat, mit Natrium und Kohlensäure, so treten dieselben Erscheinungen ein. Das feste Product ist ein Gemisch von kresyloxydkohlensaurem und kresotinsaurem Natron, woraus man die Kresotinsäure nach dem obigen Verfahren leicht rein gewinnt.

Sie krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung beim langsamem Erkalten in schönen großen und meist noch besser ausgebildeten Prismen, wie die Salicylsäure, ist wie es scheint in kaltem Wasser noch schwerer löslich, als diese, leicht löslich in Alkohol und Aether, und giebt mit Eisenchlorid die nämliche intensiv violette Färbung, wie jene. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Kresyloxydhydrat.

0,272 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,630 Grm. Kohlensäure und 0,133 Grm. Wasser, woraus sich folgende procentische Zusammensetzung berechnet :

	berechnet		gefunden
C ₁₆	96	63,1	63,1
H ₈	8	5,3	5,4
O ₆	48	31,6	—

Unsere Ansichten über die Zusammensetzung der Kresolinsäure :



und ihre Entstehung aus dem Kresyloxydhydrat haben wir bereits S. 179 u. 180 dargelegt.

Die Kresotinsäure schmilzt, wie wir durch wiederholte, mit besonderer Sorgfalt angestellte Versuche ermittelten, bei 153° C., also bei einer um 6° C. niedrigeren Temperatur, als die Salicylsäure, und erstarrt wieder bei 144° C. Ein Gemenge von Kresotinsäure und Salicylsäure, welches durch Behandlung von unreinem Phenylxydhydrat (nämlich von einem solchen, welches noch Kresyloxydhydrat enthielt) mit Natrium und Kohlensäure dargestellt war, und dessen Analyse 62,4 pC. Kohlenstoff und 4,8 pC. Wasserstoff ergab, zeigte einen Schmelzpunkt von nur 139° C. Eine ähnliche Mischung, durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Kresotinsäure und 4 Theilen Salicylsäure erhalten, schmolz bei 145° C. — Es hat also auch hier, wie bei den Gemischen fetter Säuren beobachtet ist, ein Gemenge von Salicylsäure und Kresotinsäure einen niedrigeren Schmelzpunkt, als jeder der beiden Gemengtheile für sich. Darin aber weichen jene beiden Säuren von den festen fetten Säuren ab, daß ihre Schmelztemperatur mit dem Kohlenstoffgehalt nicht zu-, sondern abnimmt. Die sogleich zu beschreibende homologe Thymotinsäure, mit 22 Atom Kohlenstoff, schmilzt sogar bei einer noch viel niedrigeren Temperatur, nämlich bei 120° C.

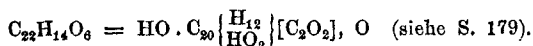
Thymotinsäure.

Reines, bei 230° C. siedendes Thymyloxydhydrat, mit Natrium im Kohlensäurestrom gerade so behandelt, wie vorhin bei der Darstellung der Salicylsäure aus Phenyloxydhydrat angegeben ist, verwandelt sich in eine zähe, gelblichbraun gefärbte Masse, ein Gemenge von thymyloxydkohlensaurem und thymotinsaurem Natron. Durch Zersetzung derselben mit verdünnter Salzsäure, Schütteln mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak und Einkochen der vom Thymyloxydhydrat getrennten wässerigen Salzlösung bis zum Eintreten einer schwach sauren Reaction, erhält man eine ziemlich klare Lösung von thymotinsaurem Ammoniak, welche nach der Filtration, mit Salzsäure versetzt, stark milchig weifs wird und hernach, unter Ausscheidung der Säure in weissen Flocken, sich klärt. Derselben ist meist noch eine geringe Menge gefärbtes Harz beigemengt, von welchem sie nicht gut durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser getrennt werden kann, weil sie in diesem äufserst schwierig sich löst. Es gelingt aber bei ihrer Flüchtigkeit, sie durch Destillation mit Wasser zu reinigen. Sie geht dabei mit den Wasserdämpfen schneeweifs theils in die Vorlage über, theils setzt sie sich in dem Kühlrohr krystallinisch ab. Hernach auf ein Filter gebracht, zwischen Fließpapier ausgepresst und im Wasserbade getrocknet, bildet sie eine aus kleinen Kryställchen bestehende, seidenglänzende, sehr lockere Masse. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen :

0,1965 Grm. gaben 0,490 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser = 68,0 pC. Kohlenstoff und 7,3 pC. Wasserstoff.

0,273 Grm. gaben 0,680 Grm. Kohlensäure und 0,180 Grm. Wasser = 67,9 pC. Kohlenstoff und 7,3 pC. Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel :



	berechnet		gefunden	
C ₂₂	132	68,0	68,0	67,9
H ₁₄	14	7,2	7,3	7,3
O ₆	48	24,8	—	—
	194	100,0.		

Die Thymotinsäure ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, und auch in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich. Der gelöste Theil krystallisirt daraus bei raschem Erkalten in sehr kleinen weissen, bei langsamem Erkalten in sehr langen, äusserst zarten und feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 120° C. und dehnt sich beim Erstarren aus. Beim Kochen mit Wasser verbreitet sie stechend riechende Dämpfe. — Uebergießt man die Säure mit verdünntem Eisenchlorid und läßt das Gemenge an einem warmen Orte einige Zeit stehen, so färbt sich die Flüssigkeit nach und nach schön blau. Die neutrale wässrige Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Eisenchlorid sogleich prachtvoll tief-blau gefärbt.

Die Thymotinsäure läßt sich leicht unverändert sublimiren, beim Erhitzen mit Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Thymyloxydhydrat.

Beim Vermischen der wässrigen Lösung des neutralen Ammoniaksalzes mit essigsaurem Bleioxyd scheidet sich thymotinsaures Bleioxyd als voluminös flockiger amorpher Niederschlag aus. Das Kupferoxydsalz, auf gleiche Weise dargestellt, fällt mit schmutzig-gelber Farbe, das Silbersalz als flockig-käsige Masse nieder.

Der thymotinsäure Baryt, durch Auflösen der Säure in heissem Barytwasser erhalten, krystallisirt nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Abdampfen der klar filtrirten Flüssigkeit in schönen grossen Tafeln. Auch nach dem Vermischen mäfsig concentrirter wässriger Lösungen von thymotinsaurem Ammoniak und Chlorbaryum krystallisirt es nach einiger Zeit in dünnen Blättchen aus.