Darstellung chemisch reiner Paraoxybenzoë- säure durch Umwandlung der Salicylsäure;

mitgetheilt

von

H. Kolbe.

Im Verlaufe der Untersuchungen über Salicylsäure und verwandter Verbindungen, welche eben in meinem Laboratorium ausgeführt werden, hat mein Assistent, Herr H. Ost, die interessante Beobachtung gemacht, dass trocknes neutrales salicylsaures Natron beim Erhitzen in einer Retorte auf ohngefähr 220° eine einfache glatte Zersetzung erfährt in der Weise, dass zwei Moleküle jenes Salzes geradeauf zerfallen in 1 Mol. Phenol, 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. natrium-salicylsaures Natron, das sog. basische Salz der Salicylsäure, im Sinne folgender Gleichung:

Man gewinnt also genau die Hälfte der verbrauchten Salicylsäure wieder. Das abdestillirende ganz reine Phenol erstarrt so schnell zu einer schönen weissen Krystallmasse, dass davon der Retortenhals sich leicht verstopft.

Als Hr. Ost trocknes neutrales salicylsaures Kali in einer Retorte auf 220° erhitzt, und so lange auf dieser Temperatur erhalten hatte, bis kein Phenol mehr überging, zeigte sich bei fast ganz gleichem Verlauf des Processes, dass die rückständige Salzmasse keine Spur Salicylsäure mehr enthielt, sondern aus kalium-paraoxybenzoësaurem Kali bestand. Die Paraoxybenzoësäure, welche nach Auflösen dieses Salzes in Wasser auf Zusatz von Salzsäure niederfällt, ist meist dunkel gefärbt, kann aber durch einen einfachen Reinigungsprocess leicht schneeweiss und chemisch rein erhalten werden.

Von allen Methoden zur Darstellung der Paraoxybenzoësäure ist diese jetzt, wo die Salicylsäure so leicht zu beschaffen ist, entschieden die beste.

Hr. Ost hat die experimentelle Beantwortung der Frage in Angriff genommen, ob ausser dem Kalisalze der Salicylsäure noch andere Metallsalze resp. das des Tetraäthylammoniumoxyds beim Erhitzen Paraoxybenzoësäure liefern, und hat bis jetzt gefunden, dass der salicylsäure Baryt, Strontian, Kalk und das Magnesiasalz sich ganz gleich dem Natronsalze verhalten.

Obige Erfahrung verspricht den Schlüssel zu manchen einander widersprechenden Angaben verschiedener Chemiker über die Natur der Producte zu liefern, welche sie durch Erhitzen der nämlichen Substanz mit Kalihydrat gewonnen haben. So behauptet, um ein Beispiel anzuführen, der eine Chemiker, aus Chlorphenol durch Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin, der andere aus demselben Chlorphenol Hydrochinon erhalten zu haben. Sollte der eine von beiden etwa Natronhydrat statt Kalihydrat, oder ein natronhaltiges Kalihydrat angewandt haben? Oder sollten beide zwar mit demselben Material gearbeitet, aber auf verschiedenen hohen Temperaturen erhitzt haben?

Ich lasse eben Versuche darüber anstellen, ob ein und dasselbe Chlorphenol beim Erhitzen ein Mal mit Kalihydrat und sodann mit Natronhydrat auf gleiche Temperaturen die nämlichen oder, wie ich vermüthe, verschiedene Produkte liefert.

Dass die Temperatur bei diesen Reaktionen auf die Natur der Produkte von Einfluss sein kann, darauf weist die unlängst von mir veröffentlichte Beobachtung¹⁾ hin, welche Hr. Hartmann in meinem Laboratorium gemacht hat, dass nämlich trocknes Phenolkali durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 145° Salicylsäure liefert, aber über 200° Paraoxybenzoësäure giebt.

Ob obige Thatfachen geeignet sind, der auf so schwachen Füßen stehenden Methode der Ortsbestimmung sub-

---

¹⁾ Dies. Journ. [2] 10, 99 und 100.

26 Laspeyres: Ueber die quantitative Bestimmung

stituirender Elemente in den Benzolderivaten eine Stütze zu gewähren, oder ihre für mich schon längst unzweifelhafte Bodenlosigkeit zu vermehren, darüber zu discutiren will ich den Chemikern überlassen, welche in dieser Art metaphysischer Speculationen Uebung besitzen.

Leipzig, 1. Januar 1875.

Ueber die quantitative Bestimmung des Wassers;

von

H. Laspeyres in Aachen.

Bei den Untersuchungen über den Gehalt an Wasser, bezüglich an Wasserstoff, in anorganischen Verbindungen, namentlich in Mineralien, welche mich schon seit längerer Zeit beschäftigen¹⁾ und mir viele Schwierigkeiten in der praktischen Ausführung zu überwinden geben, stiess ich wiederholt auf Beobachtungen, welche unter sich übereinstimmten, aber durchaus nicht mit dem, was zu erwarten stand.

Diese Beobachtungen liessen sich nur erklären bei der Annahme, dass die bisher üblichen Methoden, das Wasser quantitativ zu bestimmen, nicht zuverlässig genug wären.

Ehe ich meine Untersuchungen fortsetzen konnte, musste ich deshalb diese Methoden mit möglichster Genauigkeit und von allen Seiten prüfen. In dem vergangenen Sommer habe ich mich dieser Arbeit in vielen Versuchsreihen unterzogen, von denen ich auf den folgenden Seiten nur einige als Belege für den Gang und die Resultate meiner Beobachtungen mitzutheilen brauche, weil sie alle gut unter sich übereinstimmen, und weil nie eine

---

¹⁾ Neues Jahrbuch f. Mineralogie u. s. w. 1873. S. 159 ff. —
Tschermak's Mineralogische Mittheilungen III. 1873. S. 147 ff. —
Dies. Journ. [2] 7, 278 ff. — Pogg. Ann. 1874. 152, 132 ff.