XXXVIII.

Ueber die Einwirkung von Chloracetyl auf Salicylwasserstoff.

Von

Dr. Edm. Schüler,

Assistent am chemischen Laboratorio in Zürich.

Die Cumarinsäure scheint in einem ähnlichen Verhältniss zum Salicylwasserstoff und zur Salicylsäure zu stehen, wie die Zimmtsäure zum Benzoylwasserstoff und zur Benzoësäure, denn beide erleiden durch schmelzendes Kali eine ganz ähnliche Zersetzung. Die Zimmtsäure verwandelt sich dadurch in Benzoësäure, die Cumarinsäure in Salicylsäure; in beiden Fällen tritt die Gruppe C_4H_2 aus dem ursprünglichen Körper aus, und wird unter Wasserstoffentwicklung in Essigsäure oder andere Produkte verwandelt. Es stand daher zu erwarten, dass sich die Cumarinsäure auf ähnliche Weise künstlich aus dem Salicylwasserstoff werde darstellen lassen, wie die Zimmtsäure aus dem Bittermandelöl, und zwar nach folgender Gleichung:

Sobald mir Bertagnini's*) interessante Mittheilung über die künstliche Bildung der Zimmtsäure bekannt geworden war, unternahm ich es sogleich, auf dem ange deuteten Wege die Cumarinsäure darzustellen, ich sah mich indess in meinen Erwartungen völlig getäuscht, denn statt der obigen Reaction trat eine durchaus verschiedene ein.

Zur Darstellung von reinem Salicylwasserstoff wurde das rohe, durch Oxydation von Salicin erhaltene Produkt mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefelsaurem Natron geschüttelt, die entstandene krystallinische

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 125.

Verbindung gepresst, einige Male mit Weingeist zum Brei angerieben und wieder gepresst. Es gelang nicht mittelst der Alkalien reinen Salicylwasserstoff aus dieser Verbindung abzuscheiden; schon ein geringer Zusatz veranlasste eine gelbe Färbung, die auch durch Rectification nicht beseitigt werden konnte. Es wurde daher die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, das völlig farblose Destillat gesammelt, und zur Entfernung von schwefliger Säure unter bisweiligem Erhitzen in den luftleeren Raum neben Bleisuperoxyd gestellt. Die schweflige Säure liess sich aber auf diese Weise nur partiell austreiben, und ich muss annehmen, dass wenigstens ein Theil derselben nicht bloss vom Salicylwasserstoff absorbiert, sondern wirklich gebunden ist. — Sehr leicht gelang mir dagegen die Reindarstellung, indem ich nach Zersetzung der krystallinischen Verbindung durch Schwefelsäure so viel chromsaures Kali zusetzte, bis der Geruch nach schwefliger Säure eben verschwunden war, dann eine Destillation vornahm, und den vom mitübergegangenen Wasser getrennten Salicylwasserstoff mittelst Chlorcalcium entwässerte und im Wasserstoffstrome rectificirte. So gereinigt konnte das Präparat geraume Zeit am Licht aufbewahrt werden, ohne dass eine merkliche Färbung eintrat.

Beim Vermischen des Salicylwasserstoffs mit Chloracetyl, das, beiläufig bemerkt, nur einmal rectificirt und etwa ein Jahr lang im zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt worden war, trat alsbald eine lebhafte Reaction ein. Die Mischung erhitzte sich, es entwickelte sich eine reichliche Menge Chlorwasserstoff, und nachdem so viel Chloracetyl zugesetzt war, dass keine weitere Einwirkung mehr stattfand, erstarrte beim Erkalten der Inhalt des Gefässes zu einer aus langen glänzenden Krystallnadeln bestehenden Masse. Die Verbindung wurde durch Waschen mit Wasser von überschüssigem Chloracetyl und Chlorwasserstoff befreit, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist in zolllangen, blendendweissen Prismen erhalten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung

wurde mit gekörntem Kupferoxyd unter Anwendung von Sauerstoff ausgeführt.

I. 0,359 Grm. gaben 0,151 Grm. Wasser und 0,964 Grm. Kohlensäure.

II. 0,357 Grm. gaben 0,150 Grm. Wasser und 0,959 Grm. Kohlensäure.

Es berechnet sich daraus die folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	73,24	73,26	73,25
Wasserstoff	4,67	4,67	4,67
Sauerstoff	22,09	22,07	22,08
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Am einfachsten lassen sich die Resultate dieser beiden sehr genau übereinstimmenden Analysen durch die Formel $C_{18}H_7O_4$ ausdrücken; sie führt zu folgenden Verhältnissen:

		Berechnet.	Gefunden.
18 Aeq. Kohlenstoff	108	73,47	73,25
7 „ Wasserstoff	7	4,76	4,67
4 „ Sauerstoff	32	21,78	22,08
	<u>147</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Diese Formel oder auch ein Multiplum derselben lässt sich aber nicht durch eine einfache Reaction zwischen Chloracetyl und Salicylwasserstoff erklären, und es lag daher die Vermuthung nahe, dass die verbrannte Substanz nicht völlig rein gewesen, und dass die richtige Formel für die Verbindung $C_{18}H_6O_4$ sein müsse. In diesem Falle war die Reaction durch folgende Gleichung ausdrückbar:

Um hierüber in's Klare zu kommen, wurde eine Reinigung versucht, indem der Körper anhaltend mit Kalilauge, worin er sich nicht löst, gekocht wurde, hernach wurde er mehrfach aus Weingeist umkrystallisirt, und vor der Analyse bei 100° getrocknet. Die Eigenschaften waren ganz dieselben geblieben.

III. 0,329 Grm. gaben 0,138 Grm. Wasser und 0,8845 Grm. Kohlensäure; oder in Procenten:

Kohlenstoff	73,32
Wasserstoff	4,66
Sauerstoff	22,03
	<hr/> 100,00

Das Resultat der Analyse stimmt zu genau mit den früheren überein, und weicht allzusehr von der Formel $C_{18}H_6O_4$ ab (welche nur 4,11 p. C. Wasserstoff fordert), als dass dieselbe ohne Weiteres als richtig hätte angenommen werden dürfen. Ich beschloss daher, die Spaltungsprodukte des Körpers zu studiren, und suchte eine grössere Menge desselben für diesen Zweck darzustellen. — Das dabei in Anwendung kommende Chloracetyl wurde aus geschmolzenem essigsäuren Natron mittelst Phosphorchlorid bereitet, und durch wiederholte Rectificationen sorgfältig gereinigt. Es hatte den richtigen Siedepunkt.

Dieses reine Chloracetyl zeigte sich aber ohne alle Einwirkung auf Salicylwasserstoff. Als ich die Reaction durch Zusatz von einem Tropfen Wasser einzuleiten suchte, färbte sich die Mischung grünlich und ging dann durch roth in dunkelbraun über. Auf weiterem Zusatz von Wasser oder Kalilauge schied sich jetzt der veränderte Salicylwasserstoff als braune harzige Masse ab, aus der durch siedenden Weingeist nichts Krystallinisches ausgezogen werden konnte. Ich schmolz darauf Chloracetyl und Salicylwasserstoff zu gleichen Aequivalenten in ein Glasrohr ein, und erhitzte längere Zeit im Wasserbade. Beim Oeffnen des Rohrs entwich ein starker Strom von Salzsäure, und der ganze Inhalt desselben war in eine braune schmierige Masse verwandelt, nach deren Behandlung mit Natronlauge ebenfalls mit Weingeist nichts ausgezogen werden konnte. — Als ich endlich eine Mischung beider Substanzen in einem Apparat, der das Zurückfließen des Chloracetyls gestattete, einige Zeit ganz gelinde erhitzte, gelangte ich eben so wenig zu einem günstigen Resultat; die Wirkung war dieselbe, wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Ich versuchte nun das Verhalten eines unreinen Chloracetyls, und wandte dabei die zuletzt übergegangenen

Portionen mit höherem Siedepunkte an. In der That wurde bei einem dieser Versuche, als hernach ein Tropfen Ammoniak zugesetzt wurde, der fragliche Körper wieder erhalten.

Die Resultate der Analyse weisen auf eine Zuführung von Wasserstoff, oder was dasselbe ist, auf eine Sauerstoffentziehung hin, die am wahrscheinlichsten durch Mitwirkung von Phosphorchlorür, und zwar nach folgender Gleichung statthaben konnte:

Es wurden daher zu einer Mischung von Salicylwasserstoff und reinem Chloracetyl einige Tropfen Phosphorchlorür gesetzt. Die Reaction war äusserst lebhaft; es trat Erhitzung ein, es entwickelte sich eine reichliche Menge Chlorwasserstoff, und beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse, genau so wie bei den ersten Versuchen. Auch wichen die Krystalle in ihren Eigenschaften nicht im Mindesten von den früher erhaltenen ab. Bei Wiederholung des Versuchs blieb das Resultat immer dasselbe.

Ähnlich wie Phosphorchlorür, nur ungleich langsamer wirkte die phosphorige Säure, so dass, wenn auf Zusatz von Phosphorchlorür die Bildung der Krystalle fast augenblicklich vor sich ging, bei Anwendung von phosphoriger Säure der Körper erst dann in Krystallen anschoss, wenn man die Mischung auf einem Uhrglase langsam verdunsten liess; es sonderten sich dann erst ölförmige Tropfen ab, die aber bald zu sternförmig gruppirten Krystallen erstarrten. Die Reaction ist hier genau dieselbe wie früher, nur entsteht dabei statt des Phosphoroxychlorids Phosphorsäure.

Um zu beweisen, dass die unter Anwendung von Phosphorchlorür erhaltenen Krystalle in der That dieselben sind, wie die früher dargestellten, habe ich sie nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist und Trocknen der Analyse unterworfen.

IV. 0,252 Grm. gaben 0,116 Grm. Wasser und 0,679 Kohlensäure.

In Procenten:

Kohlenstoff	73,49
Wasserstoff	4,67
Sauerstoff	21,84
	<u>100,00</u>

Die Zusammensetzung der von mir erhaltenen krystallinischen Verbindung muss somit durch die empirische Formel $C_{36}H_{14}O_8$ ausgedrückt, und für ihre Bildung die oben mitgetheilte Gleichung als richtig angenommen werden. — Versuch und Rechnung stimmen hinreichend überein, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

		Berechnet.	I.	II.	III.	IV.
36 Aeq. Kohlenstoff	216	73,47	73,24	73,26	73,32	73,49
14 „ Wasserstoff	14	4,76	4,67	4,67	4,66	4,67
8 „ Sauerstoff	64	21,77	22,09	22,07	22,02	21,84
	294	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Es scheint mir nicht am Platze, schon jetzt eine Ansicht über die rationelle Constitution dieses Körpers auszusprechen; es ist durchaus erforderlich, dass zuvor das Verhalten des Phosphorchlorürs gegen Salicylwasserstoff und gegen Chloracetyl genau geprüft werde, denn die Reduction könnte sowohl den ersteren wie das letztere betroffen haben. Bei einem vorläufigen Versuch schien Salicylwasserstoff nicht verändert zu werden, beim Vermischen von Phosphorchlorür mit Chloracetyl war dagegen eine schwache Gasentwicklung wahrzunehmen und die Anfangs getrennten Schichten vereinigten sich. — Nur um die Abstammung des Körpers anzudeuten, werde ich ihn vorläufig Aceto-Salicyl nennen.

Das Aceto-Salicyl krystallisirt beim langsamen Erkalten der weingeistigen Lösung in blendend weissen, oft zolllangen Prismen, die bei längerem Erhitzen auf 110° nur sehr unbedeutend an Gewicht verlieren, bei 130° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Beim stärkeren Erhitzen scheint keine Zersetzung einzutreten, die geschmolzenen Tropfen steigen an der Glaswand in die Höhe und werden alsbald wieder krystallinisch.

In Wasser ist das Aceto-Salicyl ganz unlöslich, von kaltem Weingeist wird es nur in geringer Menge aufge-

nommen, siedender Weingeist und kalter Aether lösen es reichlich. Die weingeistige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid nicht die Reaction des Salicylwasserstoffs. Kali, Natron und Ammoniak wirken auf die Krystalle nicht im Mindesten ein; im unreinen Zustande werden sie davon gelb gefärbt. Von weingeistiger Kalilösung werden sie aufgenommen, scheiden sich aber auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab. Verdünnte Mineralsäuren, concentrirte Salzsäure und Essigsäure, verhalten sich völlig indifferent; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt dagegen Lösung unter Entwicklung des Geruchs nach Salicylwasserstoff, und sättigt man die Säure durch Kreide oder kohlen sauren Baryt, so erhält man ein Filtrat, das durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt wird. Eben so wie concentrirte Schwefelsäure wirkt eine concentrirte Lösung von Chlorzink bei längerem Kochen. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entsteht Pikrinsäure; durch Oxydation mittelst chromsauren Kalis und Schwefelsäure Salicylwasserstoff. Bleisuperoxyd ist ohne Einwirkung. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und chloresaurem Kali werden die Krystalle nur langsam angegriffen, verwandeln sich aber allmählich in eine gelbe harzige, nach gechlortem Chinon riechende Masse, die sich in siedendem Weingeist auflöst, und sich zum Theil in Form blassgelber Warzen wieder absetzt. Sie waren nicht Chloranil, wurden durch schweflige Säure, Ammoniak und Kali nicht verändert, und schmolzen im Glasrohr zu ölförmigen Tropfen, ohne dass Sublimation von irisirenden Blättchen zu bemerken war. Von Phosphorchlorür wird das Aceto-Salicyl nicht weiter verändert.

Bis dahin war meine Untersuchung vorgeschritten, und es war nur noch mein Wunsch, vor Mittheilung derselben die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Salicylwasserstoff und Chloracetyl näher zu prüfen, um einige Anhaltspunkte über die Constitution des Aceto-Salicyls zu

gewinnen, als mir eine Abhandlung von Cahours*), der sich mit demselben Gegenstand beschäftigt hatte, zu Gesicht kam. Er ist dabei zu einem so abweichenden Resultat gelangt, dass ich glaubte, meine Beobachtungen nicht länger zurückhalten zu dürfen, und behalte mir daher nur vor, meine Arbeit in der angedeuteten Richtung weiter zu vervollständigen.

Nach Cahours soll die Reaction des Chloracetyls auf Salicylwasserstoff wirklich nach dem im Eingange mitgetheilten Schema stattfinden, und ein allerdings nicht saurer aber mit der Cumarinsäure gleich zusammengesetzter Körper entstehen, den er ebenfalls Aceto-Salicyl nennt. Er leitet die Zusammensetzung aus 2 Analysen ab, die mit den meinigen nicht im Entferntesten übereinstimmen. Zur Vergleichung stelle ich sie mit dem Mittel aus meinen 4 Analysen zusammen:

	Cahours.		Schüler.
Kohlenstoff	65,91	65,72	73,33
Wasserstoff	4,81	4,89	4,67
Sauerstoff	29,28	29,39	22,00
	100,00	100,00	100,00

Cahours' Darstellung wich von der meinigen nicht ab, und die Eigenschaften stimmen so vollständig mit dem von mir erhaltenen Aceto-Salicyl überein, dass ich beide Körper für identisch halten muss. Wahrscheinlich hat auch Cahours mit einem unreinem Chloracetyl gearbeitet.

Ich kann zwar nicht annehmen, dass so ein ausgezeichnete Analytiker wie Cahours so gänzlich abweichende Analysen liefern kann; es ist indess möglich, dass dieselben nicht von ihm selbst ausgeführt und anderen Händen anvertraut worden sind. Wenigstens kann ich mir gegenwärtig nur auf diese Weise die grosse Abweichung erklären.

*) Dies. Journ. LXXI, 337.